

目 录

译者的话

序

英文版前言

第一章 研究方法

1.1 引言	1
1.2 研究反应动力学的不连续方法	3
1.3 研究反应动力学的连续方法	4
1.4 观察试样的方法	8

第二章 热力学基础

2.1 引言	10
2.2 基础热力学	11
2.3 热力学图的绘制和应用	12
2.4 小结	30
参考文献	30

第三章 氧化机理

3.1 引言	33
3.2 氧化机理	33
3.3 迁移机理	34
3.4 n-型或负半导体	36
3.5 p-型或正半导体	40
3.6 氧化速率	43
3.7 瓦格纳氧化理论	45
3.8 线性速率规律	58
3.9 从线性规律到抛物线规律的转变	64
3.10 对数速率规律	64

参考文献	69
------------	----

第四章 纯金属的氧化

4.1 引言	71
4.2 形成单一锈层的体系	74
4.3 形成复合锈层的体系	78
4.4 有重要挥发物的体系	86
4.5 氧在金属中有较大溶解度的体系	94
4.6 具有明显锈层裂纹的体系	95
参考文献	97

第五章 合金的氧化

5.1 引言	99
5.2 反应的分类	99
5.3 贵金属为基本金属,含有贱金属合金元素的体系	100
5.4 贱金属为基本金属,含有贱金属合金元素的体系	114
5.5 合金氧化的其它因素	128
5.6 氧化保护涂层	138
参考文献	140

第六章 金属在混合介质中的反应

6.1 引言	143
6.2 铁-硫-氧系统	143
6.3 其它环境	152
6.4 影响保护性锈层渗透的因素	154
6.5 小结	158
参考文献	158

第七章 热 腐 蚀

7.1 引言	160
7.2 碱性熔解	163
7.3 酸性熔解	167
7.4 小结	173
参考文献	173

第八章 金属保护气氛控制

8.1	引言	175
8.2	防止或控制氧化物层的形成	176
8.3	实验室提供的保护气氛	177
8.4	工业提供的控制气氛	186
8.5	气氛类型	186
8.6	监测与控制	190
8.7	加热方法	191
	参考文献	192

第九章 钢的脱碳

9.1	引言	193
9.2	同时进行的等温氧化与脱碳过程	194
9.3	氧化速率对脱碳的影响	199
9.4	前脱碳的影响	201
9.5	非等温氧化与脱碳同时发生的过程	201
9.6	小结	202
	参考文献	202

附录 A	平面试样内氧化速率的严格推导	203
------	----------------------	-----

A1	瓦格纳近似法	208
----	--------------	-----

附录 B	杂质对氧化物缺陷结构的影响	210
------	---------------------	-----

B1	n-型氧化物	210
----	--------------	-----

B2	p-型氧化物	212
----	--------------	-----

第一章 研究方法

1.1 引言

氧化试验的目的通常是研究在各种不同的温度、压力、气体成分等特殊条件下金属或合金的氧化机理和反应动力学。这种试验最简单的方法就是把一个已知质量和尺寸的试样放在炉内适当的时间，然后取出试样并使其冷却，尔后，称量试样以确定氧化的程度，其氧化形态可以用各种X-射线和金相技术加以观察。

虽然上述试验方法很简单，但其不足之处在于反应的开始时间无法准确地测定。使反应开始的几种常用方法是：

- (1) 容器内充入反应气体经加热后放入试样。
- (2) 试样放入充有反应气体的冷容器内，尔后加热。
- (3) 样品放入冷的容器，将容器抽真空或充以惰性气体尔后加热，在达到所需要的温度时注入反应气体。

在上述三种方法中，反应的开始时间都是不确定的，因为加热试样需要时间，而且即使在真空或惰性气体中特别是较活泼的金属都不可避免地会形成薄的氧化膜，因此，在允许反应气体进入从而使反应开始的时候，已经有一个氧化物层存在了。

曾经想利用在氢气中开始加热，然后注入反应气体排出氢的方法来解决反应开始时间不确定的问题。但是，注入反应气体也需要（虽然是有限的）时间，因此，这个方法本身仍包含着反应开始时间的不确定性。

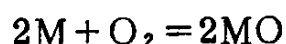
使用薄试样，可以把加热试样所需要的时间减至最少，从而解决上述问题。但应当注意：不能使试样太薄，这种试样因其热质低，以致在氧化开始时产生的反应热迅速释放，引起试样严重过热。

反应开始时间的不确定性一般只影响短时（小于10分钟）暴露的结果，对较长时间的暴露，反应开始时间就不那么重要了。

但是，在有些情况下，例如合金中的某种元素的选择性氧化，则是长期起作用的因素。实际上，在设计试样和实验方法时必须考虑这些因素的影响。

许多早期的研究工作都单纯地着眼于氧化速率而不是氧化机理。

在金属表面上的氧化反应按下式进行：



其反应速率可用几种方法进行研究，反应进行的程度可用下面几个量加以测量：

(1) 金属的消耗量；

(2) 氧的消耗量；

(3) 生成的氧化物量。

其中只有(2)项是可以直接并连续测定的。

(1) 金属的消耗量 实际上金属的消耗量可以通过观察试样的质量损失或者观察残留金属的厚度来确定。这两种方法都必须把样品从炉中取出，这就中断了氧化过程。

(2) 氧的消耗量 氧的消耗量可以通过观测试样质量的增加或者通过氧的消耗量来确定。这两种方法均可使用连续自动记录装置。

(3) 生成的氧化物量 生成的氧化物量可以通过测量生成的氧化物的质量或者通过测量氧化物的厚度来确定。当然，这时必须破坏试样，这一点同方法(1)相仿。

在上述测量方法中，只有测量增重(质量增加)和耗氧量的方法提供了进行连续测量的可能性。所有其它方法都需要在测量之前破坏试样，这类方法的缺点就在于为了获得一组动力学数据就必须使用几个试样。如果一种试样或研究方法能够获得连续的结果，那末一个试样就能提供全部反应动力学数据。

当阐述氧化动力学时，可以使用上面提到的任何一个变量，并把它作为时间的函数来进行测量。当然，由此就可以确定反应的程度。如今，测量置于氧化条件下的试样质量变化是最常用的

方法。

实验证明，下面几个描述氧化速率的规律是基本的规律。

- (1) 线性规律；
- (2) 抛物线规律；
- (3) 对数规律。

在线性规律中，反应速率不随时间而改变。线性规律主要适用于反应速率是由表面反应步骤或者通过气相的扩散来控制反应。

在抛物线规律中，反应速率与时间的平方根成反比。当通过锈层的扩散是一个速率控制过程时，就能满足抛物线规律。

对数规律则适用于较低温度下，仅仅形成很薄（在20~40 Å的范围）氧化物膜的条件。

在一定条件下，某些体系甚至可以表现出混合的动力学特征，例如铌在大约1000℃时在空气中的氧化过程，开始遵循抛物线规律，但是后来变为服从线性规律，即氧化速率长时间保持不变。

1.2 研究反应动力学的不连续方法

在确定反应动力学的不连续方法中，试样先称重和测量尺寸，然后在高温氧化条件下暴露一定时间，尔后取出再称重。用溴溶液来腐蚀锈层—金属界面处的金属，可以把氧化物锈层取下，以备详细观察。反应的程度可以通过下述方法简单地加以确定：

(1) 记录氧化试样质量的增加，该增量即为进入锈层的氧的质量。

(2) 记录除掉锈层的样品的质量损失，该失重即等于形成锈层的金属的量，条件是金属的锈层可以干净地除掉并且不存在亚锈层或者不涉及内侵蚀。

(3) 测量试样尺寸的变化。

如上所述，在这些方法中，每个试样只能给出一个点，其缺

点是：

(1) 画一条完整的反应动力学曲线需要许多个试样；

(2) 由于实验条件的差别，从每个试样所获得的数据可能不是等效的；

(3) 各个点之间的反应过程无法观察。

可是这些方法有一个明显的优点，就是方法本身和所需仪器都非常简单。

1.3 研究反应动力学的连续方法

这种方法分为两类：一类是监测增重；另一类是监测气体的消耗量。

1.3.1 增重法

连续监测的最简单方法是使用弹簧秤。在这种情况下，试样被挂在一个灵敏的弹簧上，用测差计来测量弹簧的伸长。当由于氧化而使试样增重时，这个装置就对反应给予半连续的监测，装置的示意图及其说明如图1.1所示。该装置一个重要特点是其上悬挂点的设计，如图所示，中空玻璃管也起着气体出口的作用。玻璃管可以转动、上升或下降，以便于准确放置试样及校准弹簧。悬挂装置被严格地固定在玻璃管上并为弹簧提供一个锯齿形的水平支撑，这样，弹簧悬挂点就可以在水平面上进行调节。因为装有弹簧的派热克斯（硼硅酸）耐热玻璃管和炉管之间不能很精确地对准，所以上述设计是必要的，并且，为了准确地安放试样，必须慎重地提供一些调节弹簧位置的方法。当然，可以装配一台带有位移转换器的弹簧秤，用电的方法把测得的增重（质量增加）自动记录下来。虽然一个简易的弹簧秤被认为是半连续性的实验方法，但它的优点在于能从单个试样得到全部反应曲线。弹簧秤的缺点是需要平衡精度和灵敏度之间的矛盾：要提高精度，就需要用大的试样；而要提高灵敏度，就需要使用弹性较小的弹簧。很明显，使用弹性较小的弹簧来承载大试样是不可能的，所以用这种方法得到的准确度只能在两个因素之间调和。

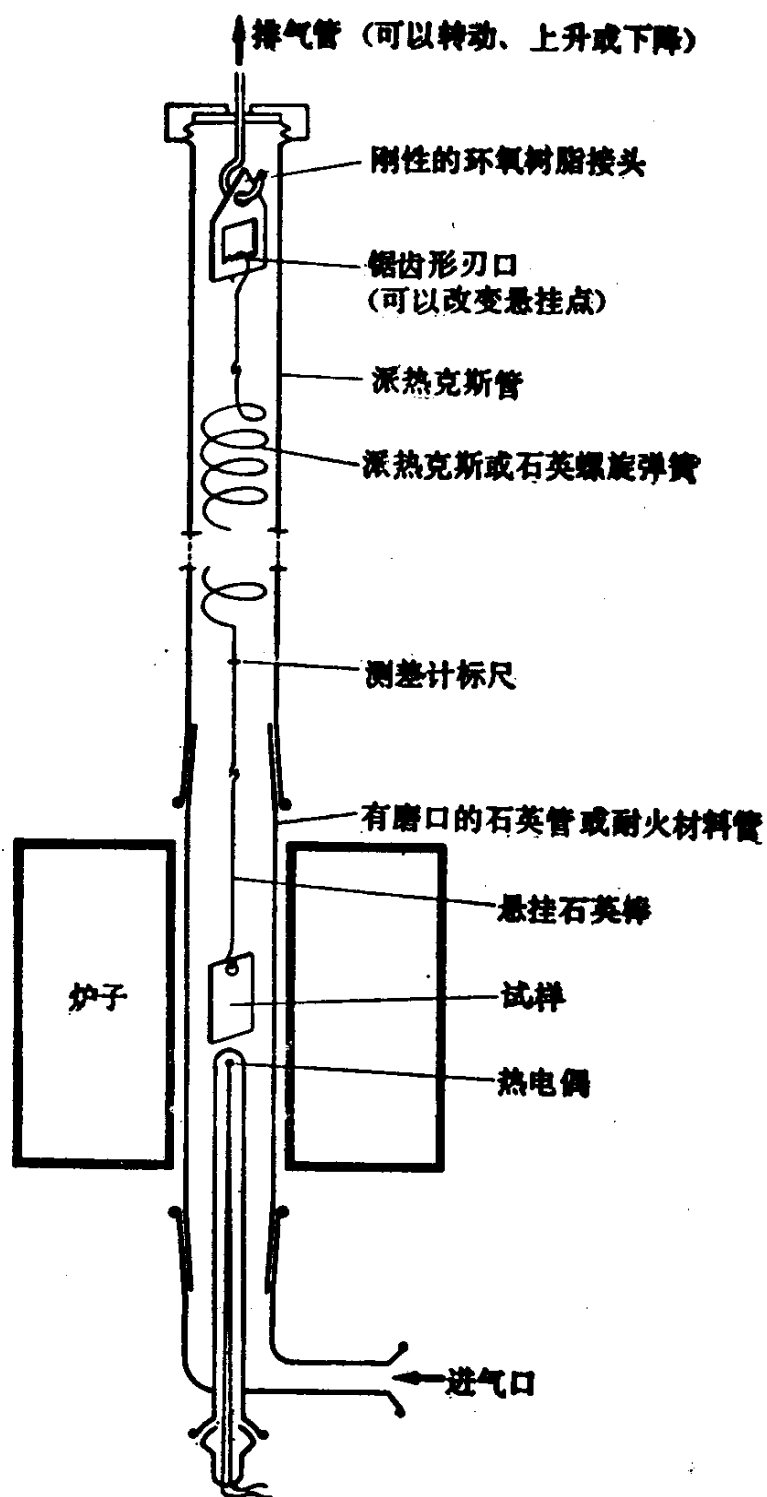


图 1.1 简单的弹簧秤图 (详细结构参看
Mrowec, S.和Stoklosa, A., J. Thermal Anal., 2, 73, 1970)

使用连续自动记录天秤确定氧化反应的方法是最普遍、最方便，但很遗憾也是最昂贵的方法。很明显，操作人员必须准确地判断从弹簧秤上得到的精度和灵敏度三者哪个是更需要的。对于简单的氧化试验、通常选择一台加载能力达25克、灵敏度极限为100微克的天秤就足够了。这种天秤不是特别灵敏的，但奇怪的是许多研究人员使用复杂得多的昂贵的半显微天秤来做这种工作。

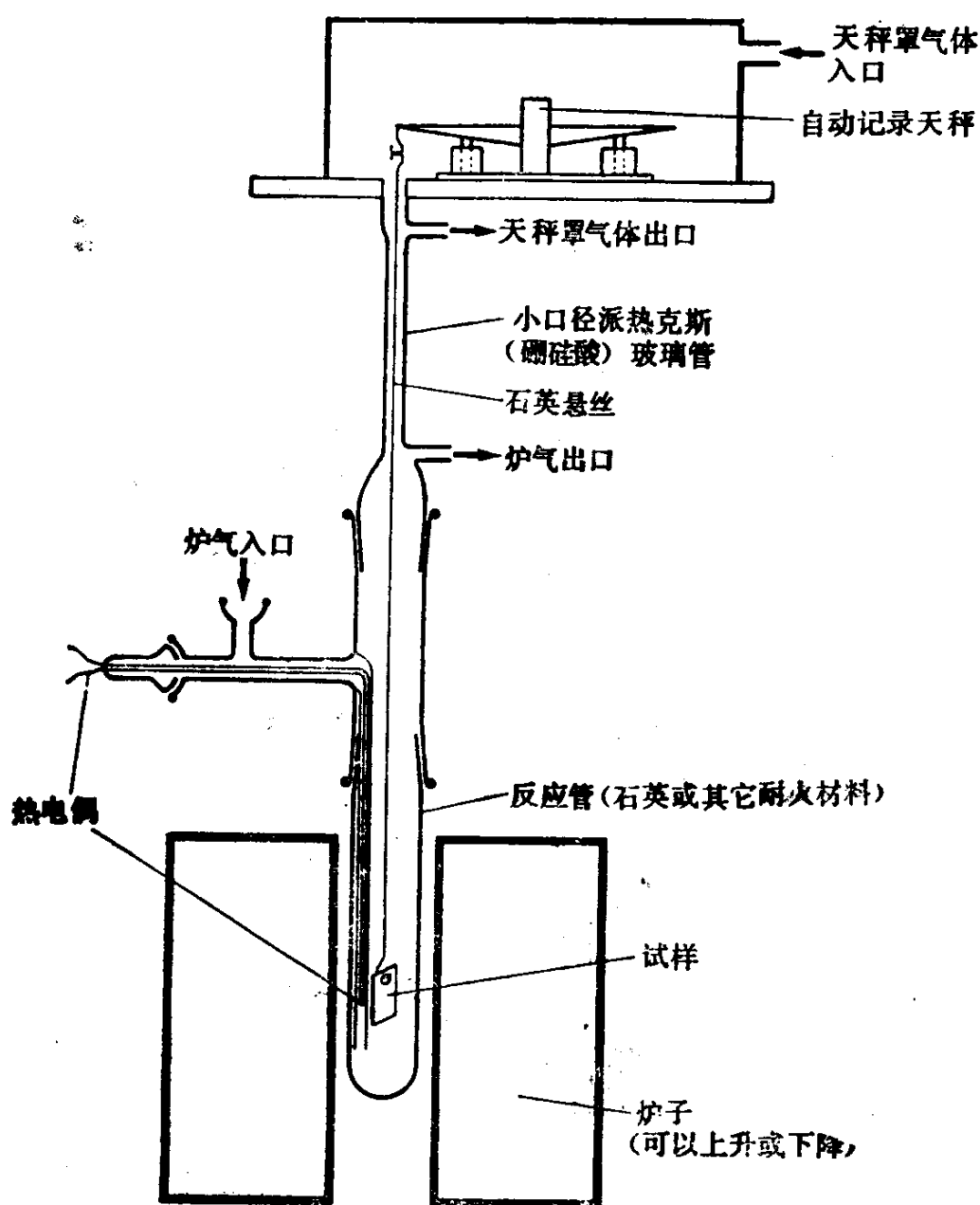


图 1.2 使用自动记录天秤的典型试验装置

事实上，很多问题都出在使用很灵敏的天秤加上为达到高精度而使用的小试样上。当气体成分变化和温度改变时，由于阿基米德浮力的变化，采用这种技术就带来很大误差。当试样上面气体流速变化时，由于动态浮力的变化，也引入误差。使用中等精度的天秤及连接一个较大平面的大试样是合适的，这种操作大都没有问题。图1.2是在作者实验室中使用的连续读数热天秤的示意图。

使用自动记录天秤可以获得反应动力学的连续记录。用这种方法，可以显示其它方法无法揭示的许多细节。例如，当氧化物层发生少量剥落时，由于天秤记录这一瞬时失重，可以立即发现这一现象。当天秤指出的速度低于正常反应规律所预期的速度时，则表示有锈层与金属表面分离。增重速度的瞬时微小增加，则指出发生锈层破裂。这些细节如图1.3所示。正确地解释来自自动

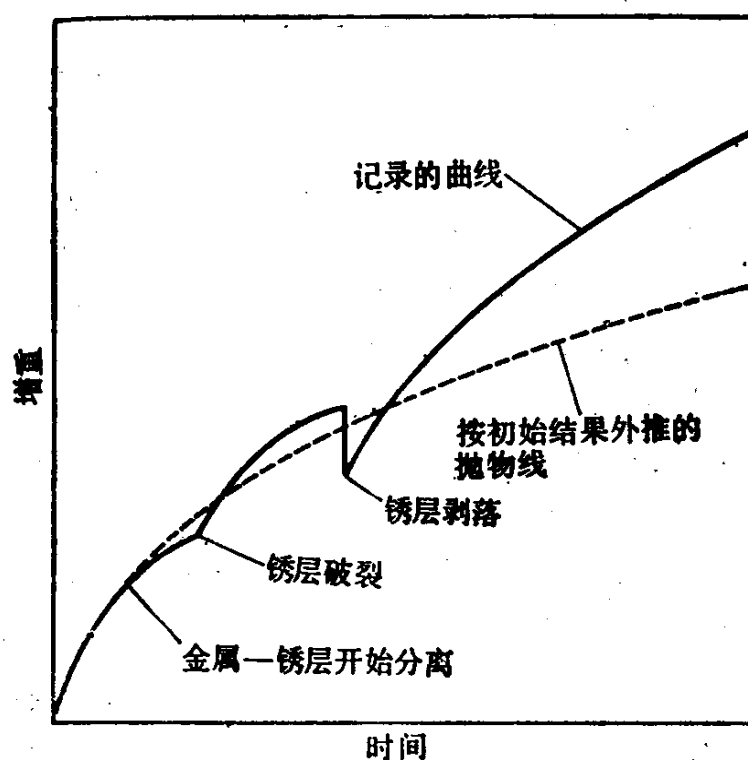


图 1.3 理想氧化反应增重—时间曲线。展示出用连续自动监测揭示的特征（被夸大了），但用非连续技术时这些特征可能漏掉从而导致错误的解释

记录天秤的数据需要经验和耐心，但是，几乎在所有的情况下，都是值得这样做的。

1.3.2 气体消耗量法

基于测量气体消耗量的连续实验方法可以用两种方式进行。如果系统的容积保持不变，那末可以连续或不连续地监测压力的下降。但遗憾地是，在反应中允许氧化剂压力明显变化，则几乎一定会引起反应速率的变化。第二种方法是保持装置中的压力不变，测量由于氧化性气体消耗而导致的体积下降，这种方法可自动进行，并可把结果用图形记录仪画出。但这种方法只适用于气氛是纯气体，例如纯氧的情况，在混合气体如空气的情况下，体积的减小就表示氧气的消耗量，因为氮气是不会消耗的，但是氧分压的下降就可能导致氧化速率的变化。在一定程度上，这个问题可以通过使用比反应期间所消耗气体量大得多的气体体积来克服。这时又面临着一个困难，那就是必须测量大体积中的小变化。与测量气体耗量有关的另一些困难是这些方法的灵敏度随室温和气压而变化。

1.4 观察试样的方法

最初，样品是靠肉眼观察的、记录锈蚀表面是否是平的、波纹状、粒状或是开裂的，或者在边缘或表面中心是否存在过度的腐蚀。这种观察方法是很重要的，因为随后的观察通常是在显微镜下进行的，而且只观察切片上一个特殊的区域，但这对于了解样品表面上组织是典型的，还是变化的也是很重要的。如果在切割之前，样品可安全地固定在仪器内，通常也值得用扫描电镜观察，正如所有的观察一样，如果发现观察的区域有明显的特征，就必须立即拍照。如果想等待更好的机会，通常会贻误时机。另外，使用现代扫描电镜还可以测定表面典型区域的化学成分。

在观察锈层以后，为了进行X-射线衍射，应当分离一小块锈层下来，为此，必须从有代表性的位置小心地进行分离。如果边缘和表面区的锈层不同，那末应当从每一部分取样，然后进行

X-射线衍射，以得出锈层中存在相的信息。

金相观察包括切片的抛光，而在抛光应力下锈层很可能要从样品上脱落。因此，样品及其周围的锈层必须加以固定。现已发现，液态环氧树脂是非常好的固定介质。固定操作很容易，把样品放入一个涂油的盘子里，尔后注入树脂。在此阶段，盘子应放在干燥器中抽空，在真空中放置几分钟，然后恢复大气压力。它的作用是从由于锈层龟裂而产生的裂缝中除去空气，在恢复大气压力时将树脂压入被抽真空的裂缝。这种固定方法需要几个小时才能硬化，最好放在温暖的地方过夜，这样虽然要花费很多力气和时间，但能为易碎的锈层提供很好的支承。

1.4.1 抛光

这里很重要的一点是要认识到这一步骤是对氧化物抛光，而不是对金属抛光，因为一般的金相抛光不会显示氧化物的全部形貌。通常抛光金属使用的是连续牌号的砂纸，每次的抛光时间应以除掉前一次研磨的划痕为准。如果采用这一方法抛光氧化物，几乎可以肯定会产生一个高度疏松的锈层。必须认识到由于锈层是脆性的，锈层会在比金属表面划痕所代表的更大深度上遭到损伤。因此，应该用比金相抛光更细的砂纸，每一号抛光时间更长。也就是在进行下一次研磨时，为了磨去被前次研磨造成损伤的深度，就必须比抛光金属表面所需更长的时间。如果采用这种方法，将会显示一个无疏松的致密锈层。抛光后的样品可以使用传统的光学金相法或扫描电镜观察。

最后，为了显示金属或氧化物锈层的组织细节，必须浸蚀样品。这可按照标准的金相样品制备法进行，但浸蚀后的样品要用中性溶剂（酒精）彻底清洗。由于在氧化物中，特别是在金属—锈层界面上存在的气孔和裂纹中通过毛细作用留存部分浸蚀剂，因此有必要在冲洗池中彻底清洗，随后再用热气流快速干燥，以免以后这些液体慢慢流出污染样品。

应该着重强调，适宜于氧化机理的研究方法包括上述多种可行的观察动力学和形态学的技术，及对实验结果的认真综合。

第二章 热力学基础

2.1 引言

正确判断一个高温腐蚀反应能否进行，需要判定已知金属或合金的成分能否和给定的气相或者其它凝聚相反应，并且合理地解释观察到的反应产物。实际上，要解决的腐蚀问题往往是复杂的，涉及多元合金和含两种或两种以上活泼组分气相的反应。而且常常由于出现液相或固相沉淀而使问题复杂化，液相或固相的形成或者从气相中凝结，或者来自物质颗粒的碰撞。当然，分析这类问题的一个重要手段是平衡热力学，虽然它还不能预测所得结果，但能使人们确定，可能出现哪些反应产物，某些给定的物质是否能发生有意义的蒸发或凝结，在哪些条件下，给定的反应产物能与凝结相反应等等。由于腐蚀现象的复杂性常常需要以图解的形式作热力学分析。

本章的目的在于回顾一下与气体和金属反应有关的热力学概念，然后描述腐蚀反应中最常用的热力学相图的绘制方法并提供相图应用的例子。所讨论的相图类型包括：

(1) 吉布斯自由能—成分图和描述溶液热力学的活度—成分图。

(2) 标准生成自由能—温度图，这种图可提供给定化合物类型，如氧化物、硫化物和碳化物等在聚集态时的热力学数据。

(3) 气化物图，此图把化合物的蒸气压作为适当的变量，如气体组分的压力函数。

(4) 二维等温稳定度图，该图给出包括一种金属和两种活性非金属组分的系统中的稳定相。

(5) 二维等温稳定度图，该图给出包括两种金属组分和一种活性非金属组分的系统中的稳定相。

(6) 三维等温稳定度图，该图给出包括两种金属和两种活

性非金属组分的系统中的稳定相。

2.2 基础热力学

热力学第二定律回答了一个反应能否进行的问题。在高温反应中，最经常碰到的条件是恒温 and 恒压，热力学第二定律最常见的表达方式可以写成吉布斯自由能：

$$G' = H' - TS' \quad (2.1)$$

式中 G' ——吉布斯自由能；

H' ——系统的焓；

S' ——系统的熵。

在下述这些条件下，热力学第二定律表明：

$\Delta G' < 0$ 预计的反应自发进行；

$\Delta G' = 0$ 达到平衡；

$\Delta G' > 0$ 表明该过程在热力学上是不可能的。

对于一个化学反应，举例来说



$\Delta G'$ 可以表达为

$$\Delta G' = \Delta G^\circ + RT \ln \left(\frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} \right) \quad (2.3)$$

式中 ΔG° ——当所有物质处于标准状态时自由能的变化；

a ——描述给定物质偏离标准态的热力学活度，对于给定物质 i ，它可表达为

$$a_i = \frac{p_i}{p_i^\circ} \quad (2.4)$$

式中 p_i ——在一种凝聚态物质表面上的蒸气压，或一种气相物质的分压；

p_i° ——相对应的同样数量的标准状态物质 i 的蒸气压或分压。

(2.4) 中的 a_i 通常需要在高温和比较低的压力下做理想气体行为的合理近似。反应式 (2.2) 的标准自由能变化可用下式

表达:

$$\Delta G^\circ = c\Delta G_C^\circ + d\Delta G_D^\circ - a\Delta G_A^\circ - b\Delta G_B^\circ \quad (2.5)$$

式中 ΔG° 等项是标准生成自由能,其数值可以查表得到(可查阅本章末尾热力学数据参考文献)。在特殊情况下,即平衡时($\Delta G' = 0$),式2.3可简化成

$$\Delta G^\circ = -RT \ln \left(\frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} \right)_{\text{平衡}} \quad (2.6)$$

括号中的这一项叫做平衡常数(K),常常用它来描述反应系统的平衡状态。

2.3 热力学图的绘制和应用

2.3.1 吉布斯自由能—成分图和活度—成分图

在恒温恒压下,系统的平衡状态以系统的吉布斯自由能最小为特征。对于一个多元多相系统,最小自由能单调地对应于整个系统的每一种组分的化学位(μ)。对于一个二元系,摩尔自由能(G)和化学位有如下的关系:

$$G = (1-X)\mu_A + X\mu_B \quad (2.7)$$

式中 μ_A 和 μ_B 分别为组分A和B的化学位,($1-X$)和 X 分别为组

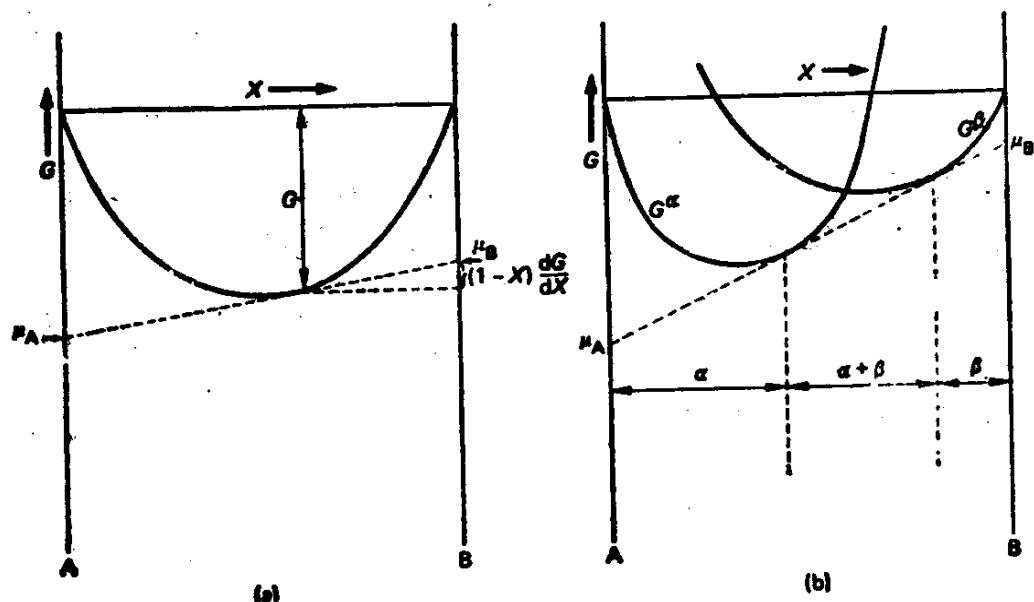


图 2.1 自由能—成分图

(a) 单相; (b) 两个共存相

分A和B的摩尔分数。图2.1a是单相的吉布斯自由能—成分图，表示简单溶液的性质。用方程2.7，对给定的组分，很容易导出(1, 2)

$$\mu_A = G - X \frac{dG}{dX} \quad (2.8)$$

$$\mu_B = G + (1-X) \frac{dG}{dX} \quad (2.9)$$

如图2.1a所示，上面两个式子意味着，对自由能曲线做切线，该切线在 $X=0$ 和 $X=1$ 的纵坐标分别表示A和B的化学位。另一方面，如果从方程2.7的两边分别减去标准状态混合组分自由能 $(1-X)\mu_A^\circ + X\mu_B^\circ$ ，结果就是摩尔混合自由能

$$\Delta G^M = (1-X)(\mu_A - \mu_A^\circ) + X(\mu_B - \mu_B^\circ) \quad (2.10)$$

把 ΔG^M 对 X 作图可以求出，在什么情况下，切线纵坐标分别是 $(\mu_A - \mu_A^\circ)$ 和 $(\mu_B - \mu_B^\circ)$ 。这两个量，即混合偏摩尔自由能，通过下式直接与给定成分的活度有关：

$$\mu_A - \mu_A^\circ = RT \ln a_A \quad (2.11)$$

$$\mu_B - \mu_B^\circ = RT \ln a_B \quad (2.12)$$

图2.1b给出两相的自由能—成分图。应用杠杆定理表明，两相混合物的自由能可以通过画在两条独立自由能曲线之间的弦与本体成分相交的点的纵坐标给出。很清楚，对于图2.1b中间部分任何一个本体成分，两相混合物的自由能比两相中任何一个对应相的自由能都低，因此系统的自由能最低，即当曲线上的弦实际上与两条自由能曲线相切时，得到的是自由能最低的弦。这个有公切线的图表明， X_1 和 X_2 是两个共存相的平衡成分，并且切线在 $X=0$ 和 $X=1$ 的截距表示相应的化学位相等，也就是

$$\mu_A^\alpha = \mu_A^\beta \quad (2.13)$$

$$\mu_B^\alpha = \mu_B^\beta \quad (2.14)$$

式2.11和2.12表示可以用活度表达类似的信息。图2.2给出一个具有自由能曲线与图2.1a类似的系统的活度—成分图。图2.2a相应于与拉乌尔定律($a > X$)有微小正偏差的情况，图2.2b则相

应于有微小负偏差的情况 ($a < X$)。对于两相混合物稳定的各种情况, 图2.1b, 式2.13和2.14表明活度在整个两相区为常数。图2.3示出了理想的二元共晶系常见相图, 上述自由能与活度—成分图以及它们之间的关系。关于对一个自由能图的综合处理和它在相变中的应用, 读者可参阅Hillert的文章^[3]。

很明显, 对一个系统, 如果能通过实验测量活度或通过使用溶液模型建立起 G 或 ΔG^M 随成分的变化规律, 那末就可以预测在给定的温度和成分条件下的相平衡。近年来, 在使用电子计算机计算相图方面, 特别是对难熔金属体系 (例如文献^[4]), 已经付出了巨大努力。而且, 相图的概念已不限于二元系。例如, 可以在一个三维图中来描述三元系自由能的变化, 这种图基于吉布斯三角形并用垂直轴代表 G (或 ΔG^M)。在这种情况下, 用“公切面”而不是公切线来描述系统的平衡状态, 但原理还是一样的。多于三个组分的体系也可以进行处理, 但用图解法就变得更困难了。上述概念也可应用于伪二元系, 在伪二元系中, 一个符合固定化学分子式的化合物被当作一种组分处理。图2.4示出了

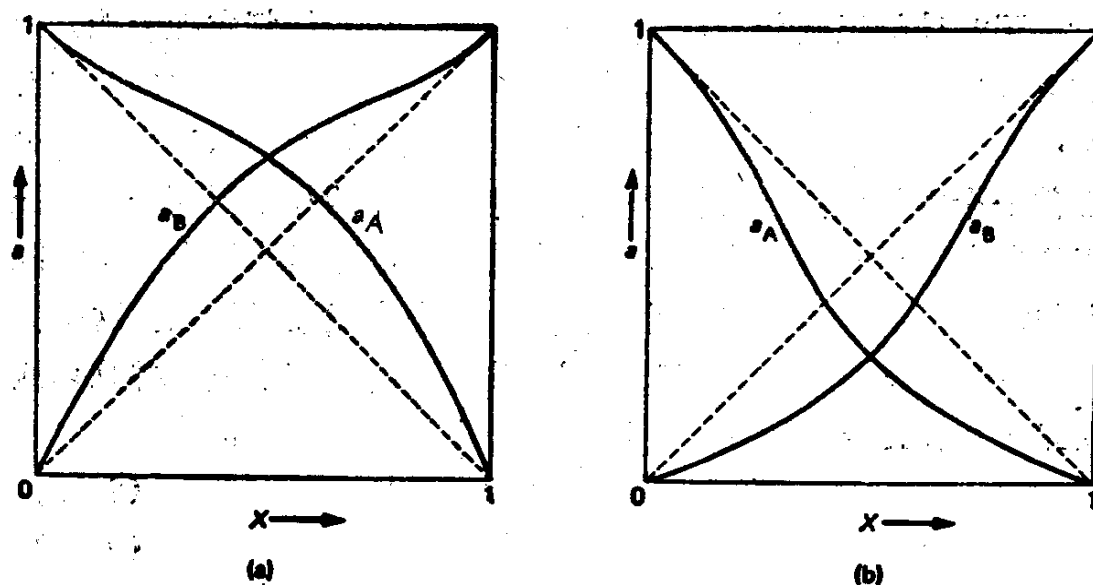


图 2.2 溶液的活度—成分图 (a) 与拉乌尔定律有正偏差, (b) 与拉乌尔定律有负偏差

一个这样的系统， $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Mn}_2\text{O}_3$ 的活度—成分图。高温腐蚀的任何系统，都可能碰到这种类型的图，例如硫化物、氧化物、硫

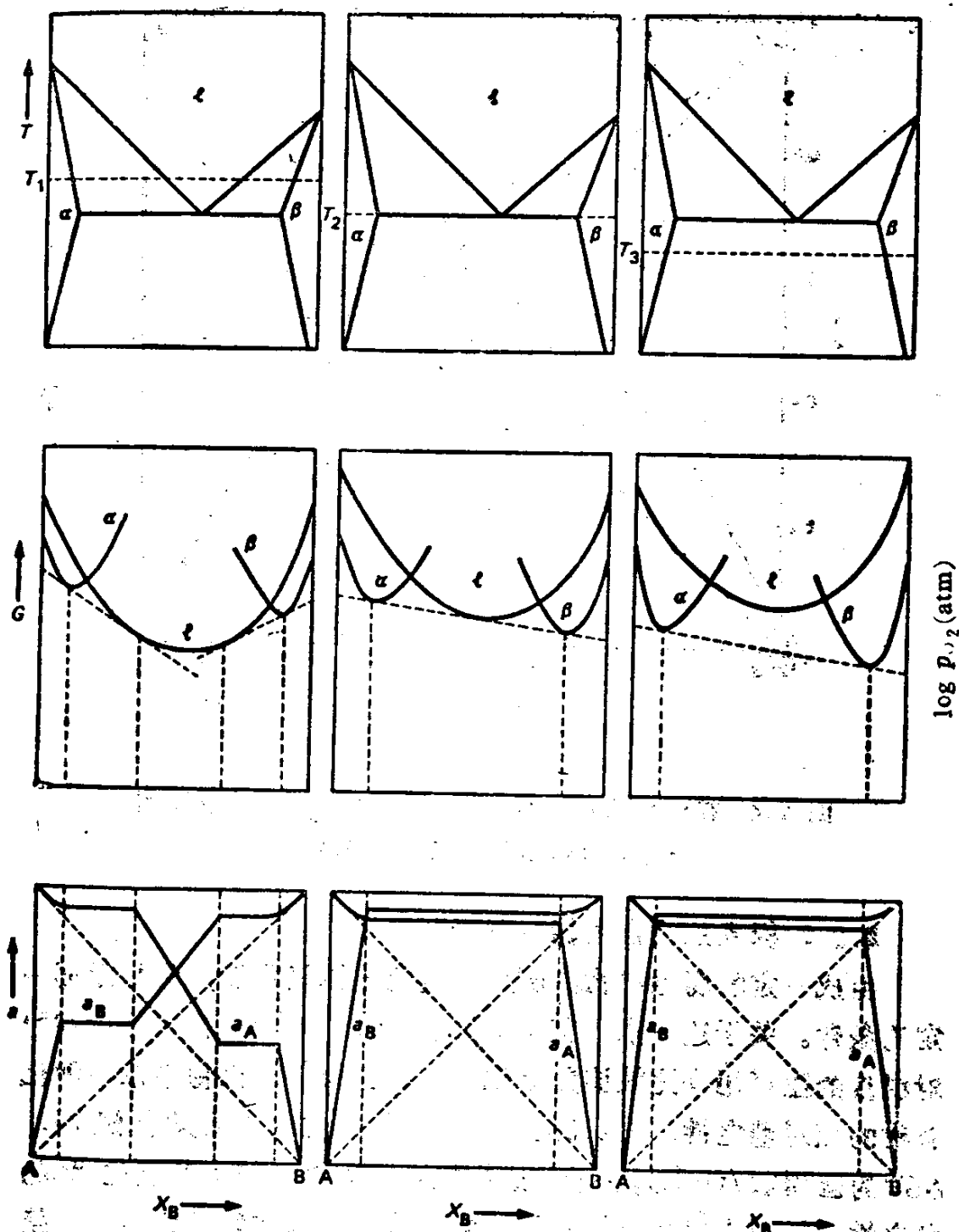


图 2.3 理想共晶系的相图及自由能—成分和活度—成分图

酸盐等，而且这种图对于解释金属或陶瓷组分形成的沉淀和腐蚀产物是有用的。

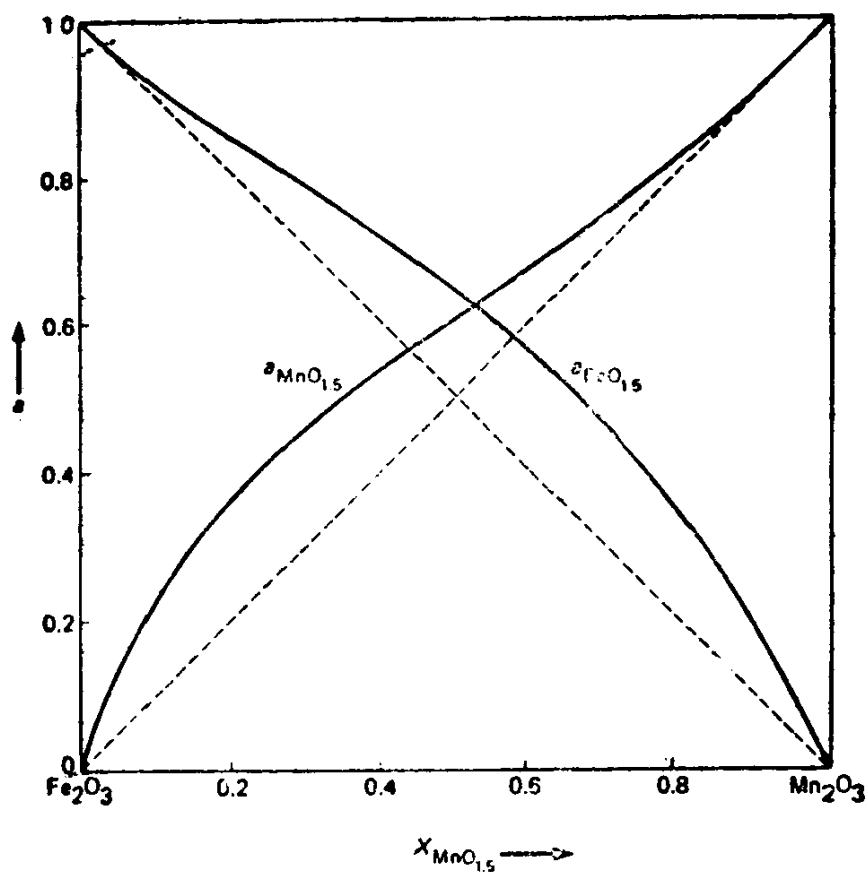


图 2.4 在1300°C时 Fe_2O_3 - Mn_2O_3 系统的活度—成分图
(见Sticher和Schmalzried[5])

2.3.2 标准生成自由能—温度图

生成一定的腐蚀产物，例如合金的选择氧化等，常常需要一定的条件。关于这一点，艾灵哈姆图，即标准生成自由能(ΔG°)对温度的图可用来比较诸如氧化物、硫化物、碳化物等每一种化合物的相对稳定性。图2.5是许多种简单氧化物的艾灵哈姆图。 ΔG° 的值用 kJ/mol O_2 表示，这样就可以直接比较各种氧化物的稳定性，即图中线的位置愈低，它所代表的氧化物就愈稳定。换句话说，对于给定的反应：



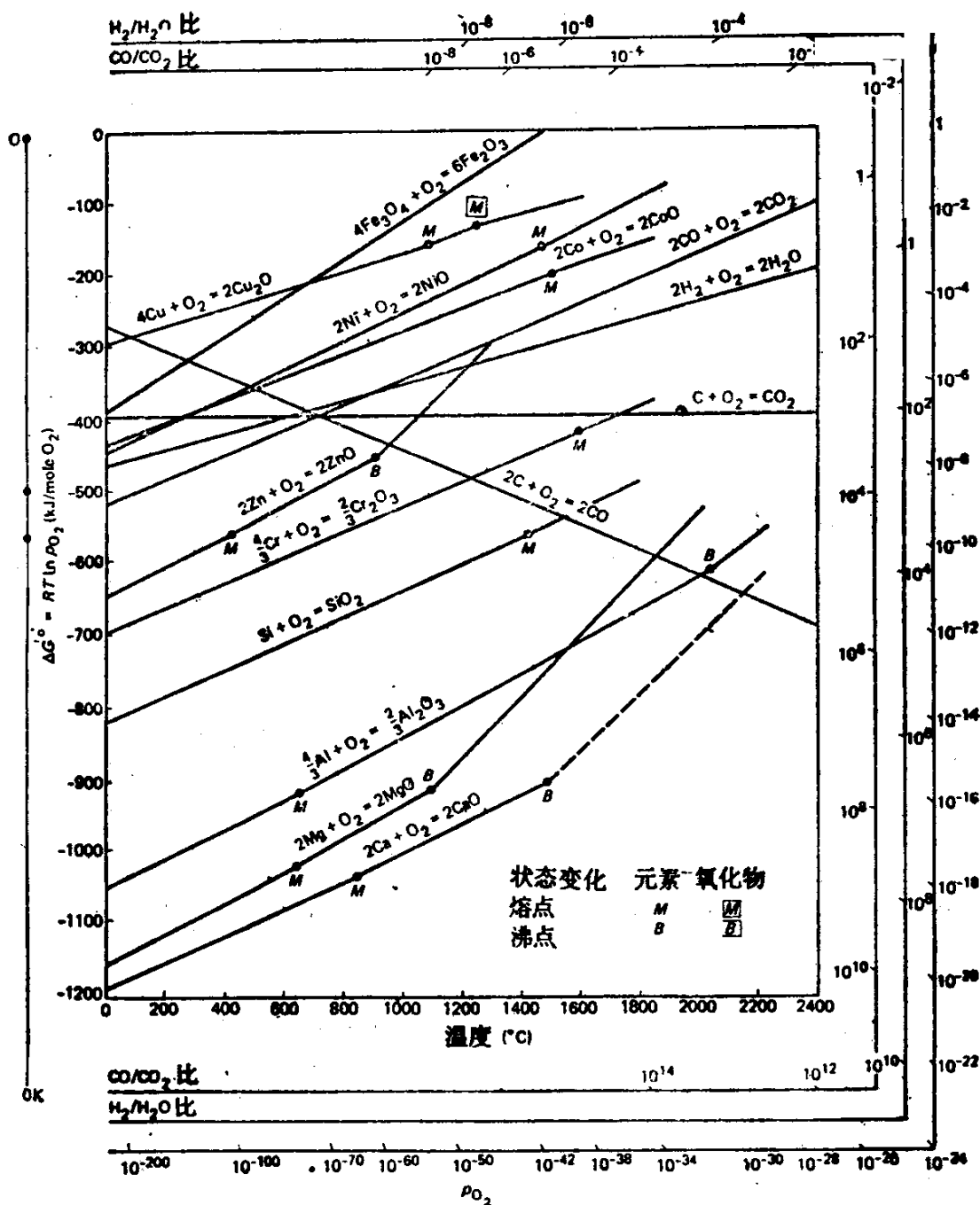


图 2.5 某些氧化物的标准生成自由能与温度的关系

M和 MO_2 的活度取 1。通常，式2.6可以用来表示在金属和氧化物共存时的氧分压，即氧化物的分解压：

$$p_{O_2}^{M/MO_2} = \exp \frac{\Delta G^\circ}{RT} \quad (2.16)$$

虽然在考虑合金氧化时，金属和氧化物的活度仍必须予以

$$p_{O_2}^{\text{平衡}} = \frac{a_{MO_2}}{a_M} \exp \frac{\Delta G^\circ}{RT} = \frac{a_{MO_2}}{a_M} p_{O_2}^{M/MO_2} \quad (2.17)$$

$p_{O_2}^{M/MO_2}$ 的值可以直接从氧的列线图得到，方法是从标有 0 的原点到所考虑温度穿过自由能线画一直线，从这条直线与右边标有 p_{O_2} 刻度的标尺的交点上读出氧的压力。同样，可以通过标有 H 的点到标有 H_2/H_2O 比的刻度尺画一条直线，可得到给定金属和氧化物平衡压力比 H_2/H_2O 。从点 C 向 CO/CO_2 比标尺画一直线可得到平衡态的 CO/CO_2 值。对于更详细地讨论、绘制和使用氧化物的艾灵哈姆图，读者可参阅文献[2]的第十章。

当然，可以绘制任何种类的化合物的艾灵哈姆图。Shatynski 出版了硫化物^[6]和碳化物^[7]的艾灵哈姆图。氮化物和氯化物的艾灵哈姆图可参阅参考文献[1]的第十四章。

2.3.3 蒸发物图

在高温腐蚀环境中，蒸发物的形成对腐蚀速度有强烈的影响。当形成挥发性腐蚀产物时，通常会加快腐蚀的速度。Gulbransen 和 Jansson 的研究^[8]表明，对于碳、硅、钼和铬的高温氧化动力学，金属和挥发性氧化物是重要的。氧化现象的六种类型是

- (1) 在低温时，氧和金属物质通过致密氧化膜的扩散。
- (2) 在中等温度和高温下，生成氧化膜和氧化物的挥发相配合。
- (3) 在中等温度和高温下，在金属—氧化物界面上挥发性金属和氧化物的生成和通过氧化物晶格的迁移，以及在氧化物层中机械地形成裂纹。
- (4) 在中等温度和高温下，直接形成挥发性的氧化物气体。

(5) 在高温下, 气体氧通过挥发性氧化物阻挡层的扩散。

(6) 在高温下, 金属和氧化物颗粒剥落。

硫化反应与在氧化中观察到的一系列动力学现象类似。遗憾的是, 极少有人把基本的动力学现象应用于高温硫化反应。同样, 从含有硫酸盐和碳酸盐的合金或陶瓷表面上的蒸发和冷凝现象来看, 在硫酸盐和碳酸盐体系中的挥发性物质是重要的。当 Na_2SO_4 或其它盐凝结在合金表面时, 发生一种称为“热腐蚀”的现象, 这时, 许多合金的保护性氧化膜迅速破坏, 这可能是这种现象的最好例子。

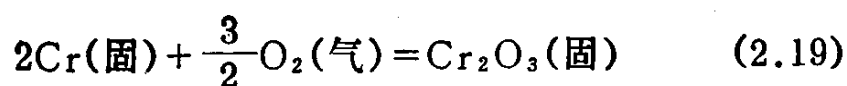
最适于表达氧化物体系蒸气压数据的图是在固定的温度下的 $\log p_{\text{M}_x\text{O}_y}$ 对 $\log p_{\text{O}_2}$ 的图及在固定的 p_{O_2} 下的 $\log p_{\text{M}_x\text{O}_y} - \frac{1}{T}$ 图。这种图的原理可用1250K下的铬—氧系为例加以说明。在高温氧化条件下, 只生成一种凝聚态氧化物 Cr_2O_3 。 Cr_2O_3 (固) [9]、Cr (气) [10]和三种气态氧化物 CrO (气)、 CrO_2 (气) 和 CrO_3 (气) [11]的热化学数据均可查到。这些数据可表示为标准生成自由能 ΔG° 或者更简单地表示为 $\log K_p$, 它可定义为

$$\log K_p = \frac{-\Delta G^\circ}{2.303RT} \quad (2.18)$$

在1250K的相应数据是

物质	$\log K_p$
Cr_2O_3 (固)	33.95
Cr (气)	-8.96
CrO (气)	-2.26
CrO (气)	4.96
CrO_3 (气)	8.64

必须确定在低氧压条件下与金属铬相平衡的物质的蒸气压, 以及在高氧压条件下与 Cr_2O_3 相平衡的物质的蒸气压。两个区域的边界是从下列平衡得到的铬与 Cr_2O_3 平衡的氧气压力



对于上式

$$\log p_{\text{O}_2} = -\frac{2}{3} \log K_p^{\text{Cr}_2\text{O}_3} = -22.6 \quad (2.20)$$

这个边界由图2.6中的垂线所示。在低氧压下，Cr(气)的压力与 p_{O_2} 无关：

$$\text{Cr}(\text{固}) = \text{Cr}(\text{气}) \quad (2.21)$$

并且

$$\log p_{\text{Cr}} = \log K_p^{\text{Cr}(\text{气})} = -8.96 \quad (2.22)$$

当氧压大于铬与 Cr_2O_3 的平衡氧压，从下列平衡式可得到 Cr 的蒸气压：

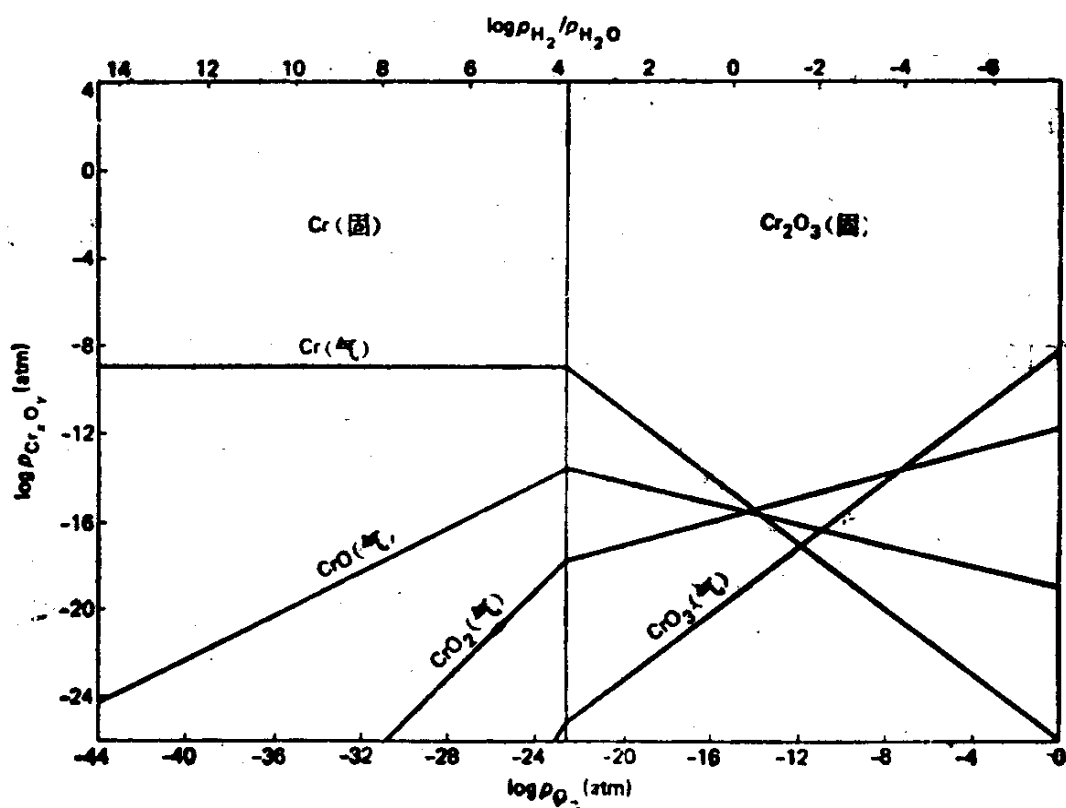
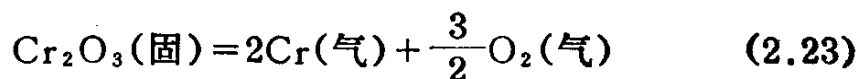


图 2.6 1250K的Cr-O系挥发性物质

从式2.24可以确定上述反应的平衡常数:

$$\log K_{23} = 2\log K_p^{\text{Cr}(\text{气})} - \log K_p^{\text{Cr}_2\text{O}_3} = 51.9 \quad (2.24)$$

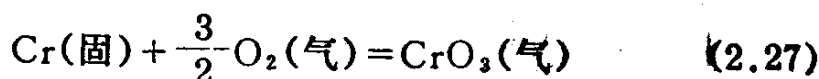
所以

$$2\log p_{\text{Cr}} + \frac{3}{2}\log p_{\text{O}_2} = 51.9 \quad (2.25)$$

或

$$\log p_{\text{Cr}} = 25.95 - \frac{3}{4}\log p_{\text{O}_2} \quad (2.26)$$

于是, 铬的蒸气压可用在图2.6中画出式2.22和2.26示出。对应于其它蒸气物质的线可以用同样的方法得到。例如, 在氧压低于铬与 Cr_2O_3 平衡压力时, 对于 CrO_3 有



和

$$\log K_{27} = \log K_p^{\text{CrO}_3(\text{气})} = 8.64 \quad (2.28)$$

对此可得

$$\log p_{\text{CrO}_3} = 8.64 + \frac{3}{2}\log p_{\text{O}_2} \quad (2.29)$$

对于图2.6中的其它各条线均可通过类似的平衡方程求出。图2.6表明, 在低 p_{O_2} 时, 铬产生很大的蒸汽压, 例如, 在生成 Cr_2O_3 合金的合金—锈层界面上; 而在高 p_{O_2} 时产生很大的 CrO_3 压力。特别在气流速度很高时, 后者导致 Cr_2O_3 锈层在高氧压时由于氧化的蒸气损失而变薄的现象。图2.7给出各种平衡状态和温度的关系, 对于其它氧化物、硫化物和卤化物等均可绘出类似的图。

2.3.4 二组等温稳定度图 (一种金属和两种非金属组分)

当一种金属和含有两种或两种以上氧化剂的气体混合物, 根据不同的热力学和动力学条件可以生成几种不同的相。通常用两种非金属组分的活度或分压的对数值做为坐标轴绘制的等温稳定度图用于解释形成的凝聚相。为了说明这类图的绘制, 以1250K下的Ni-S-O系为例, 选用的数据是^[11]

物质	$\log K_p$
NiO (固)	5.34
NiS ₇ (液)	$\log p_{S_2} = -6.87$
NiSO ₄ (固)	15.97
SO ₂ (气)	11.314
SO ₃ (气)	10.563
S (液)	-0.869

选取 $\log p_{S_2} - \log p_{O_2}$ 坐标轴表示平衡状态(为简化起见, 只考虑一种硫化物)。

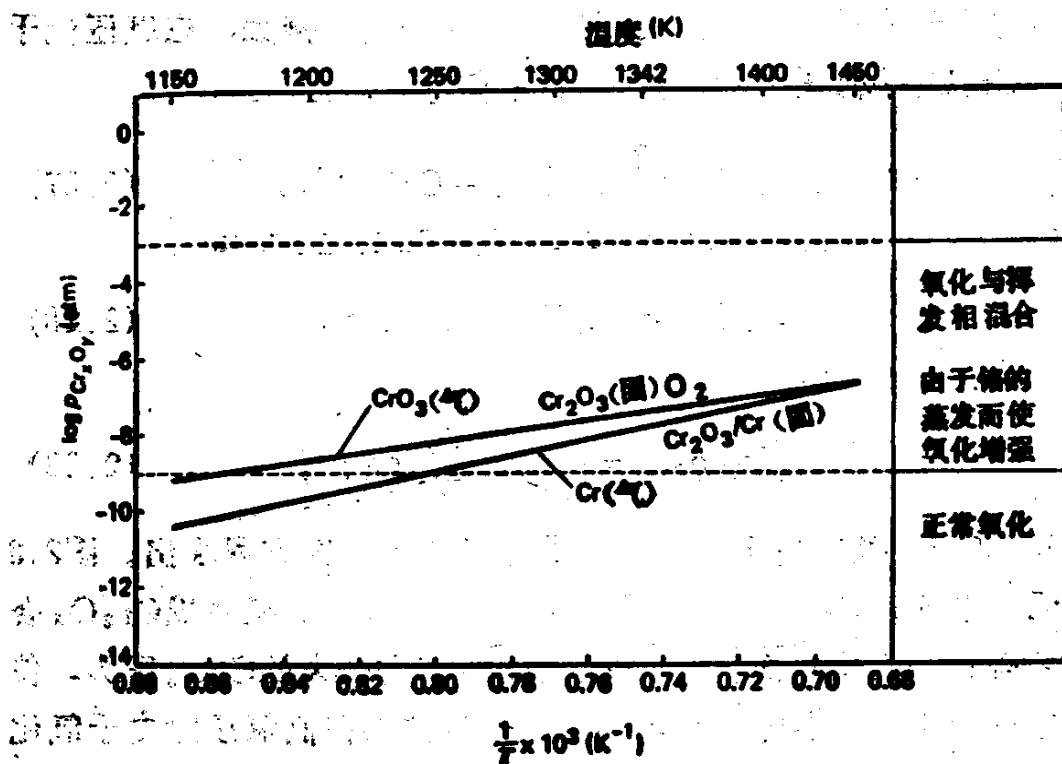
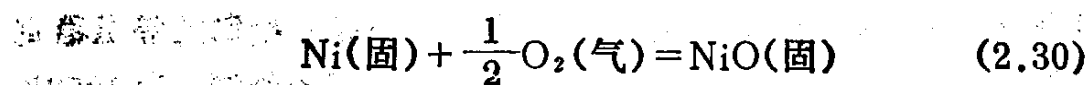


图 2.7 Cr-O系统挥发物—温度图

(假设所有的凝聚物质的活度为1。在下一节将要讨论到, 这假设是对使用合金系统图的重要限制。先考虑Ni-NiO的平衡状态:)



和

$$\log p_{O_2} = -2 \log K_p^{NiO} = -10.68 \quad (2.31)$$

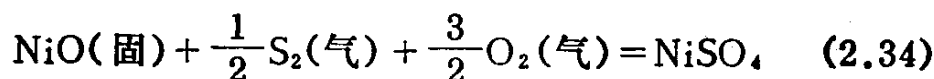
结果形成了图2.8中的垂直相界。同样，对 NiS_y (液)($y \approx 1$)，可得



和

$$\log p_{S_2} = -6.87 \quad (2.33)$$

结果形成了图2.8中的水平相界。因此，式2.31和2.33限定了金属Ni是稳定的气态条件。用类似的方法可以确定其它相界。例如，对于 $NiO-NiSO_4$ 平衡状态有



和

$$\log K_{34} = \log K_p^{NiSO_4} - \log K_p^{NiO} = 10.63 \quad (2.35)$$

结果形成相界方程。

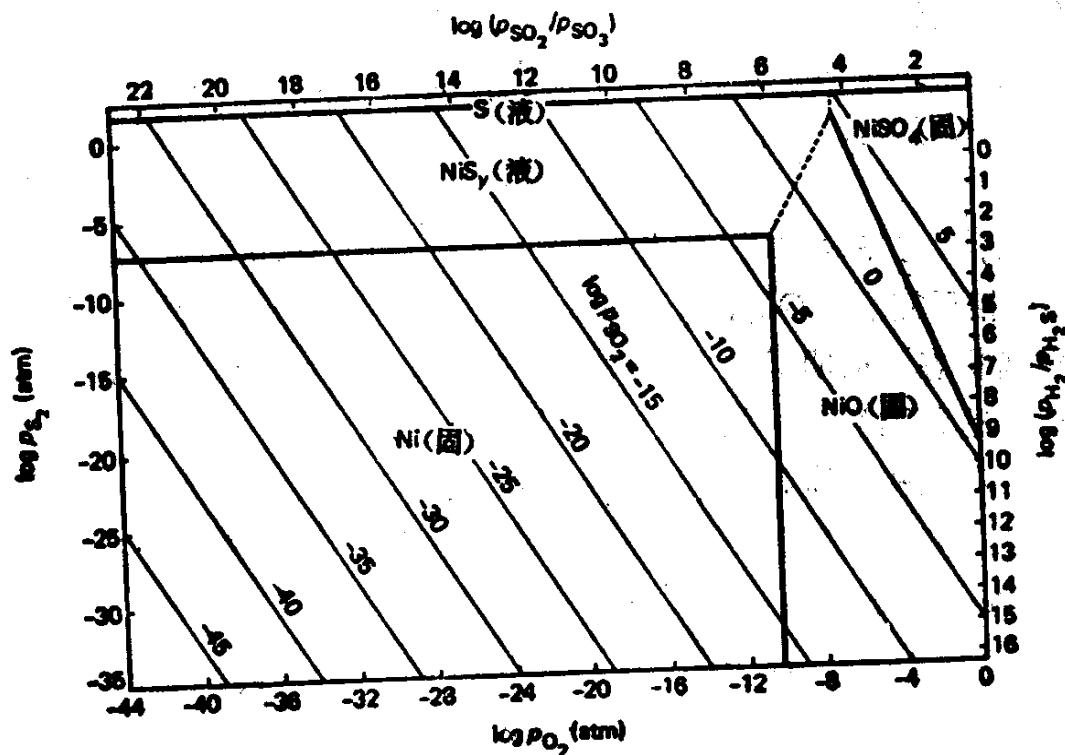
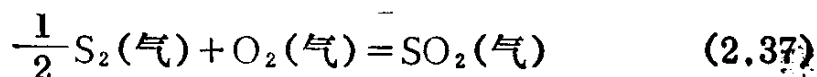


图 2.8 1250K的Ni-O-S系统凝聚相平衡图

$$\log p_{S_2} = -21.26 - 3\log p_{O_2} \quad (2.36)$$

这种图的另一个特点是叠加在一起的SO₂等压线限定了S₂和O₂的分压，从而可以得到一个不变的SO₂压力。这些等压线是从下述平衡状态得到的



和

$$\log K_{37} = \log K_p^{SO_2} = 11.314 \quad (2.38)$$

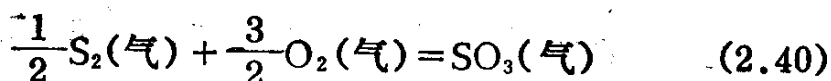
从而可得下面的方程：

$$\log p_{S_2} = -22.628 + 2\log p_{SO_2} - 2\log p_{O_2} \quad (2.39)$$

这些等压线表现为一组斜率等于-2的斜线。靠近图顶端的水平线指出硫的压力，在此压力下硫可从气态凝结成液态。这种类型的图将在下面的章节中用以解释金属在复杂气氛中的反应。

当在稳定度图上的相邻相之间存在着较大的互溶度时，图中将有一个溶液区，如图2.9所示，参见Giggins和Pettit^[12]的工作（注意，此图纵坐标和横坐标与图2.8相反，并且温度稍低一些）。图2.9的相界是从一些平衡方程计算出来的，例如可用2.31、2.33和2.36式，但是溶液区的相界是以基本纯的物质活度为1，以及把微量元素的活度取极值的条件下计算出来的。在绘制图2.9时，与基本纯的NiO相平衡的NiS的活度取10⁻²，与基本纯的NiS相平衡的NiO的活度也取10⁻²。可以用类似的方法处理其它平衡状态。很明显，实验数据与相的互溶度有关，并且溶液的活度对这种图的定量化是必不可少的。

对某些用途而言，采用不同的坐标轴可使稳定度图的绘制变得更加简单。例如，图2.8中的Ni-S-O系相平衡可同样地表达为log p_{O₂}和log p_{SO₃}图，因为存在下列平衡：



所以上述两个变数就决定了log p_{S₂}。

使用这些坐标可以把图2.8的平衡方程重新画成图2.10的形

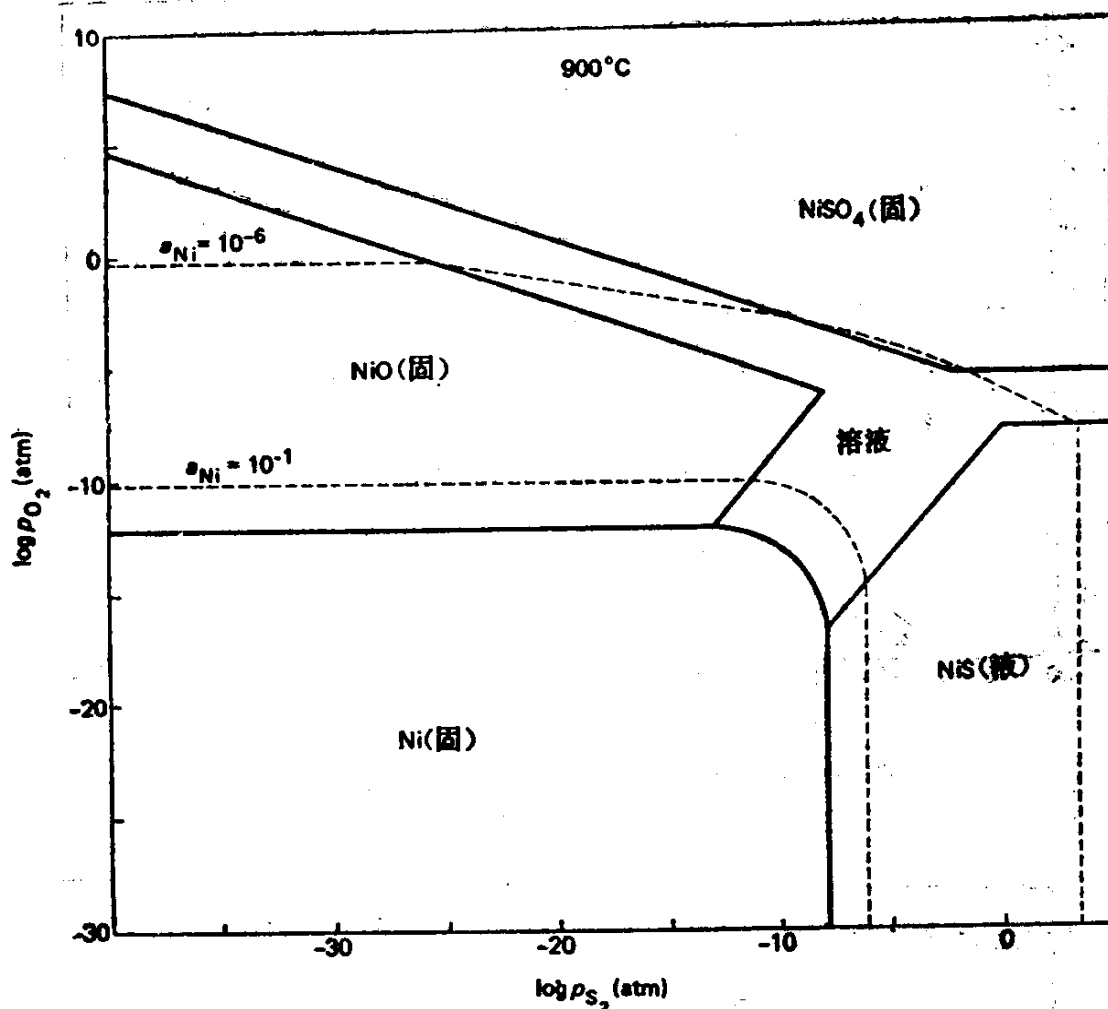


图 2.9 Ni-O-S系稳定度图，假定溶液区位于 NiO、NiS和NiSO₄之间（见Giggins和Pettit^[12]）

式。选择这样的坐标系对于分析热腐蚀的环境是特别有用的，例如覆盖有硫酸钠沉积物的金属或合金氧化时出现的状况，因为Na₂SO₄可以看成是Na₂O和SO₃。这一现象将在第七章中述及。

这种类型的稳定度图并不限于在金属-硫-氧系中应用。图2.11可以作为一个例子，它是1250K的Cr-C-O系稳定度图，这里碳的活度是一个重要的变量。此图的坐标是log a_c-log p_{O₂}，并且它的绘制和使用与金属-硫-氧系图完全类似。Jansson和Gulbransen^[13,14]论述了许多种稳定度图的应用，并且汇编了可能得到的金属-硫-氧系以及许多金属与氧、硫、碳、氮构成的

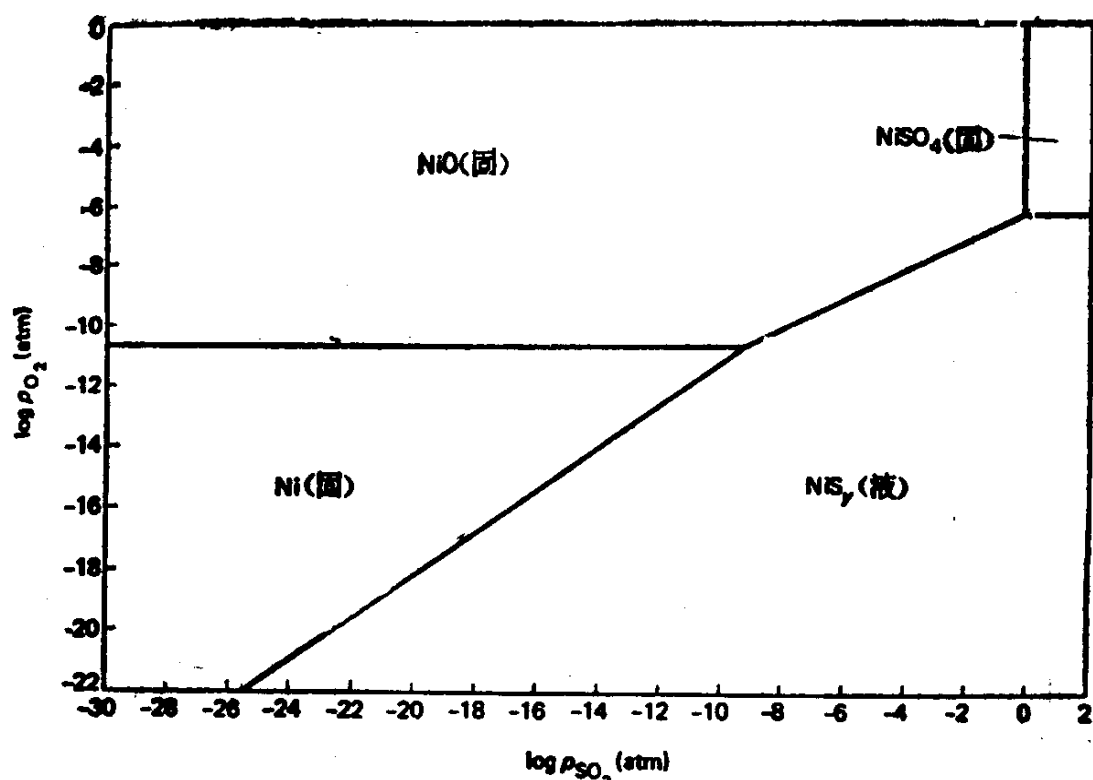


图 2.10 1250K的Ni-O-S系稳定度数据，
用 $\log p_{O_2}$ - $\log p_{SO_2}$ 坐标表示

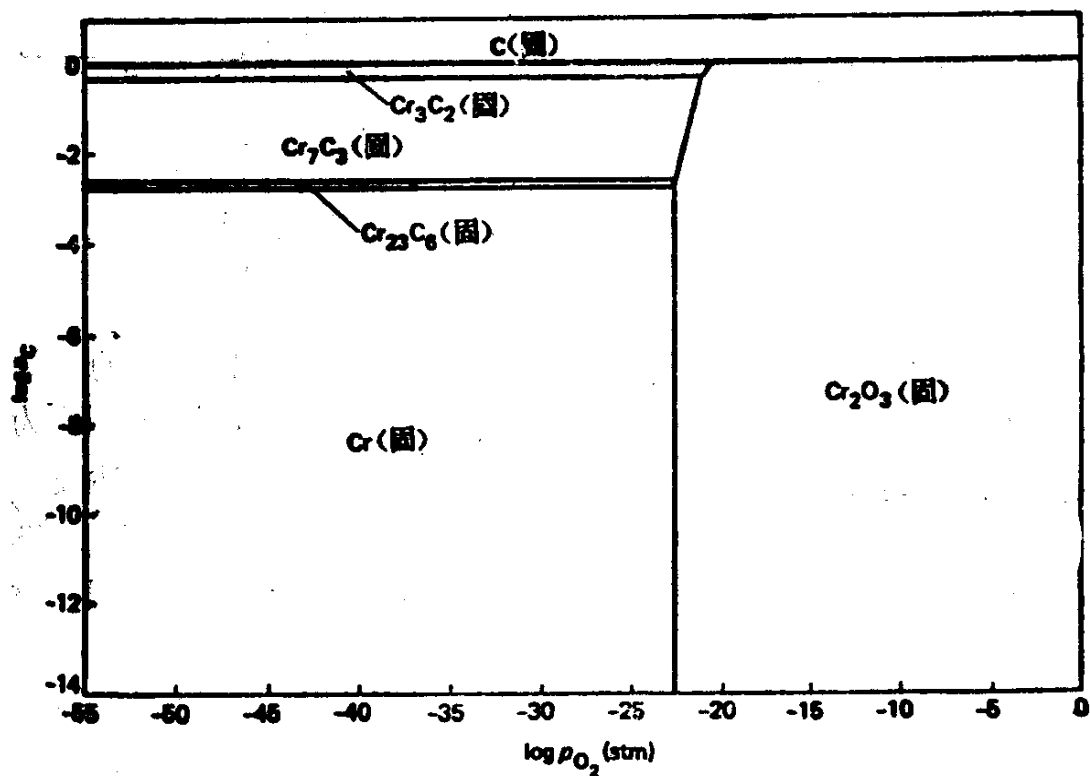


图 2.11 1250K的Cr-C-O系稳定度图

系统[15]的这类图。

2.3.5 二维等温稳定度图（两种金属组分和一种非金属组分）

就均匀的二元合金和含有混合氧化剂的气体反应而言，凝聚相平衡的热力学描述由于增加了一个变量而变得更为复杂了，这

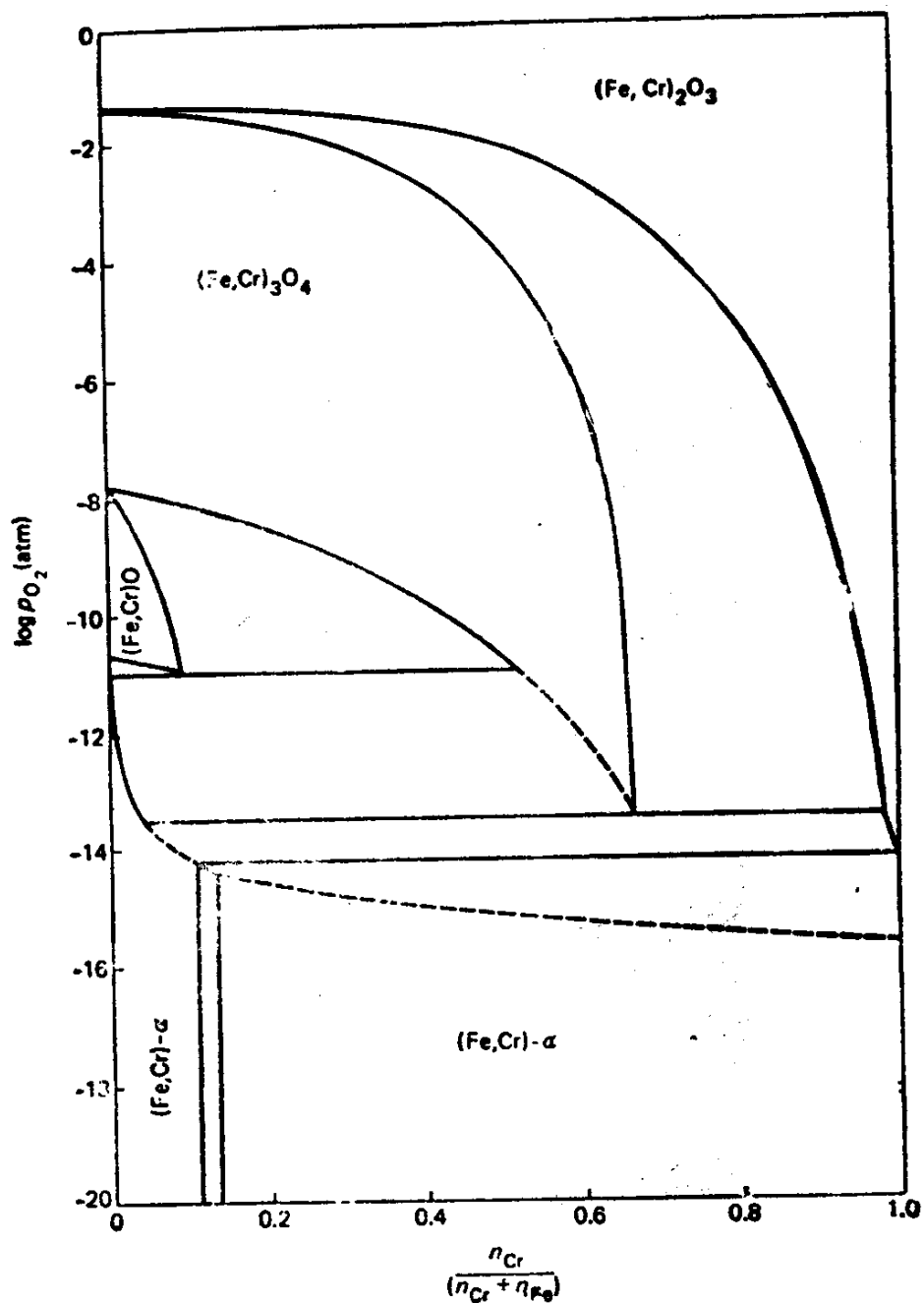
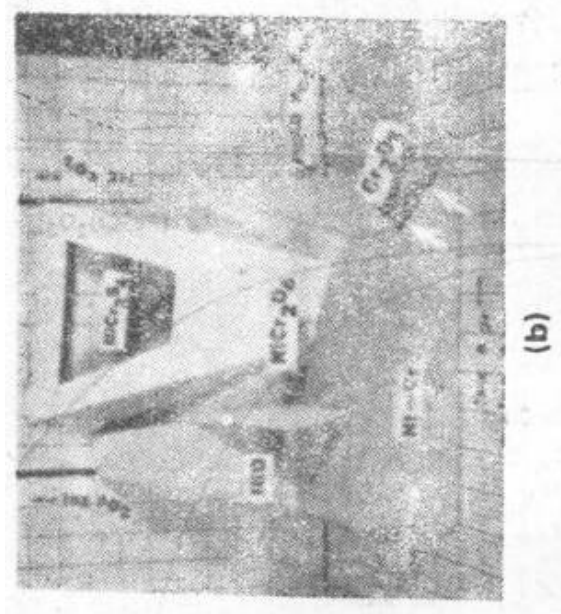
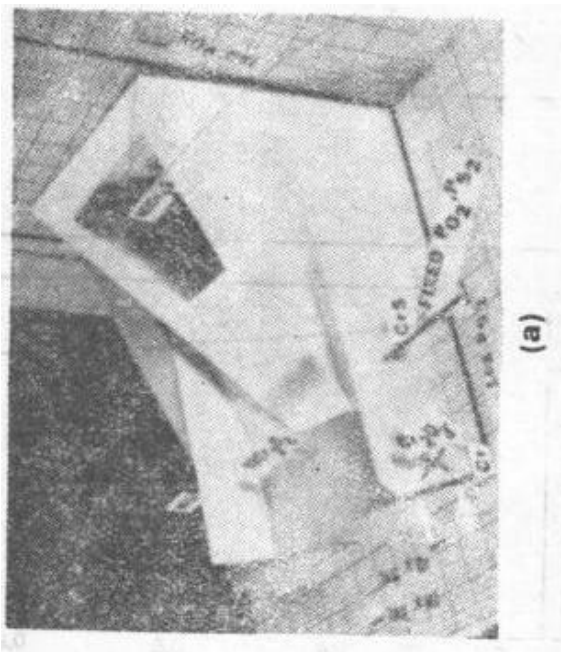


图 2.12 1300°C的Fe-Cr-O系稳定度图



(b)



(a)

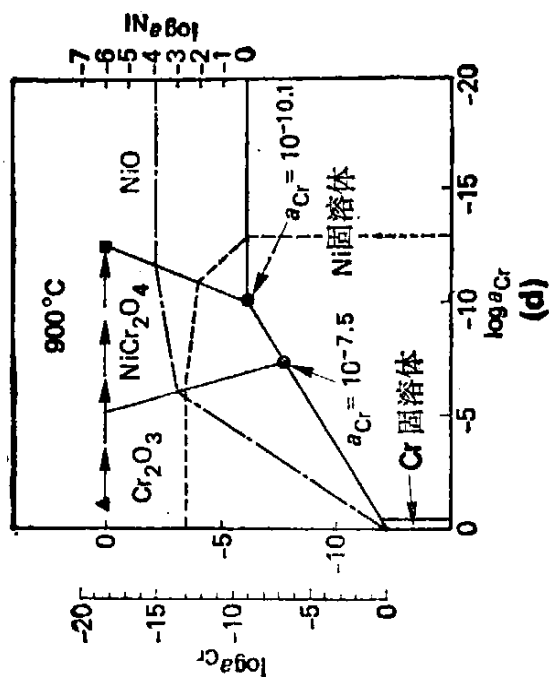


图 2.13 (a)、(b) 和 (c) Ni-Cr-O-S 系三维

稳定度图三个视图

图中的黑线表示有固定气体组分的稳定相，(d) 为 Ni-Cr-O 系稳定度图，--- 为 Cr 的等活度线，- · - 为 Ni 的等活度线，此图是正视图 (b) 转换的平面转换图 (Giggins 和 Pettit^[22])

是因为又多了一种金属组分的成分或活度需要加以考虑。但是,在考虑这一问题之前必须考虑当只存在一种氧化剂时凝聚相的平衡。图2.12是1300℃的Fe-Cr-O系统稳定度图,该图引自Sticher和Schmalzried^[5]的工作。这种类型图的绘制需要确定体系的自由能—成分关系(这在2.3.1节中已经讨论过了),然后,通过求得体系自由能的极小值(用画出公切线的方法获得)来判断在给定温度下的稳定度范围。对于混合氧化物或硫化物溶液,几乎不存在自由能—成分关系的实验数据,例如 $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{O}_4$ 或 $(\text{Fe}, \text{Cr})_{1-x}\text{S}_x$, 所以为估算这些数据,必须使用不同的溶液模型。而且也几乎没有固定的理想配比成分—生成自由能数据,诸如硫化物尖晶石 FeCr_2S_4 , 这些数据必须进行估算^[16]。

当给定的金属摩尔分数变化时,不同成分的相和一些中间相,诸如尖晶石的出现是很重要的,因为各自独立的纯金属图的叠加将忽略这些相,这将在后面讨论。例如,研究Fe-Cr合金在S-O气氛中的腐蚀时,把Fe-S-O图和Cr-S-O图叠加将会忽略某些重要的相平衡,这一点只能凭恰当的判断来弥补。

2.3.6 三维等温稳定度图(两种金属和两种非金属组分)

合金在含有混合氧化剂的气体中的腐蚀是人们关心的主要问题之一。对这类问题做适当的热力学处理需要把2.3.4和2.3.5节所介绍的概念结合起来。这是一项艰巨的任务,又兼缺乏三元化合物实验数据,因而妨碍了这类重要计算。Giggins和Pettit^[12]的工作是一个例外,他们绘制了简化的Ni-Cr-S-O系三维稳定度图($\log p_{\text{S}_2}$ - $\log p_{\text{O}_2}$ - $\log a_{\text{Cr}}$), 如图2.13所示。

2.4 小 结

本章讨论了在解释高温腐蚀实验结果时很有用的热力学图的基本类型。但不企图对这个题目做全面的论述,只希望它有助于更清楚地理解本书后面所描述的高温腐蚀现象。

参 考 文 献

- [1] Darken, L. S. and Gurry, R. W., *Physical Chemistry of Me-*

tals, McGraw-Hill, New York, 1953; Chapters 10 and 11

[2] Gaskell, D. R., *Introduction to Metallurgical Thermodynamics*, 2nd edition, McGraw-Hill, New York, 1981; Chapters 11 and 12

[3] Hillert, M., The uses of Gibbs free energy-composition diagrams, in: *Lectures on the Theory of Phase Transformations*, ed. H. I. Aaronson, American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers, 1975

[4] Kaufman, L. and Bernstein, H., Computer calculations of refractory metal phase diagrams, in: *Phase Diagrams, Materials Science and Technology*, Volume 1, ed. A. M. Alper, Academic Press, New York, 1970

[5] Sticher, J. and Schmalzried, H., *Zur geometrischen Darstellung thermodynamischer Zustandsgrossen in Mehrstoffsystemen auf Eisenbasis*, Report, Institute für Theoretische Hüttenkunde und Angewandte Physikalische Chemie der Technischen Universität Clausthal, 1975

[6] Shatynski, S. R., *Oxid. Metals*, 11, 307, 1977

[7] Shatynski, S. R., *Oxid. Metals*, 13, 105, 1979

[8] Gulbransen, E. A. and Jansson, S. A., in: *Heterogeneous Kinetics at Elevated Temperatures*, ed. G. R. Belton and W. F. Worrell, Plenum Press, New York, 1970

[9] Wicks, C. E. and Block, F. E., Thermodynamic properties of 65 elements, their oxides, halides, carbides, and nitrides, *Bureau of Mines, Bulletin 605*, U.S. Government Printing Office, Washington D.C., 1963

[10] JANAF Thermochemical Tables, 1975 Supplement, Reprint no. 60 from *J. of Physical and Chemical Reference Data*, 4, 1-175, 1975

[11] Gulbransen, E. A. and Meier, G. H., Thermodynamic stability diagrams for condensed phases and volatility diagrams for volatile species over condensed phases in twenty metal-sulfur-oxygen systems between 1150 and 1450 K, *University of Pittsburgh, DOE Report on Contract no. DE-AC01-79-ET-13547*, May 1979

[12] Giggins, C. S. and Pettit, F. S., *Oxid. Metals*, 14, 363, 1980

[13] Gulbransen, E. A. and Jansson, S. A., General concepts of oxidation and sulfidation reactions: a thermochemical approach, in: *High Temperature Metallic Corrosion of Sulfur and Its Compounds*, ed. Z. A. Foroulis, Electrochem. Soc., New York, 1970

[14] Jansson, S. A. and Gulbransen, E. A., Thermochemical considerations of high temperature gas-solid reactions, in: *High Temperature Gas-Metal Reactions in Mixed Environments*, ed. S. A. Jansson and Z. A. Foroulis, American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers, New York, 1973

[15] Hemmings, P. L. and Perkins, R. A., *Thermodynamic phase*

stability diagrams for the analysis of corrosion reactions in coal gasification/combustion atmospheres, FP-539, *Research Project 716—1, Interim Report*, December 1977, prepared by Lockheed Palo Alto Research Laboratories for Electric Power Research Institute, Palo Alto, California

[16] Jacob, K. T., Rao, D. Bhogeswara and Nelson, H. G., *Oxid. Metals*, 13, 25, 1979

选用热力学数据的参考文献

[1] JANAF *Thermochemical Data*, including Supplements, Dow Chemical Co., Midland, Michigan; also NSRDS-NBS 37, U.S. Government Printing Office, Washington D. C., 1971; Supplements 1974, 1975 and 1978

[2] Schick, H., *Thermodynamics of Certain Refractory Compounds*, 2 volumes, Academic Press, New York, 1966

[3] Wicks, C. E. and Block, F. E., Thermodynamic properties of 65 elements, their oxides, halides, carbides, and nitrides, *Bureau of Mines, Bulletin 605*, U.S. Government Printing Office, Washington D.C., 1963

[4] Hultgren R., Orr, R.L. Anderson P. D. and Kelley K. K. *Selected Values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys*, Wiley, New York, 1967

[5] Kubaschewski, O. and Alcock, C. B., *Metallurgical Thermochemistry*, 5th edition, Pergamon Press, Oxford, 1979

[6] Wagman, D. D., and others, Selected values of chemical thermodynamic properties, elements 1 through 34, *NBS Technical Note 270—3*, U.S. Government Printing Office, Washington D. C., 1968; elements 35 through 53, *NBS Technical Note 270—4*, 1969

[7] Stern, K. H. and Weise, E. L. *High Temperature Properties and Decomposition of Inorganic Salts, Part I. Sulfates*, National Standard Reference Data Series, National Bureau of Standards, no. 7, U. S. Government Printing Office, Washington D. C., 196 ; *Part II. Carbonates*, 1969

[8] Stull, D. R. and Sinke, G. C., *Thermodynamic Properties of the Elements*, Monograph 18, Advances in Chemistry, American Chemical Society, Washington D. C., 1956

[9] Mills, K. C., *Thermodynamic Data for Inorganic Sulphides, Selenides, and Tellurides*, Butterworth, London, 1974

[10] Dayhoff, M. O., Lippincott, E. R., Eck, P. V. and Nagarajan, G., *Thermodynamic Equilibrium in Prebiological Atmospheres of C, H, O, P, S, and Cl*, NASA SP-3040, 1964

[11] Barin, I. and Knache, O., *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1973; also Supplement, 1977

第三章 氧化机理

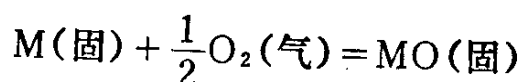
3.1 引言

本章将要描述的氧化机理是, 采用n-型和p-型两种半导体氧化物的典型例子, 说明离子和电子穿过一个增长的氧化物层的迁移过程。运用这些概念, 对穿过氧化物层的离子扩散所控制的氧化速率做经典的瓦格纳处理, 表明了抛物线速率常数是如何与氧化物的基本性质, 如氧化物的畸性(次)离子和电子的电导率等有关, 而这些性质又取决于氧化物中金属和氧的化学位。最后讨论观察到的线性和对数速率规律的机理。

本书关于缺陷结构的讨论已经简化到了为理解氧化机理所必需的程度。不过, Kr ger^[1]提供了关于缺陷理论的广泛论述, Kofstad^[2]介绍了许多与氧化物缺陷结构有关的最新知识。关于特殊氧化物的更详细的分析, 读者可参阅这两个文献。

3.2 氧化机理

根据方程



可以看出, 固体反应产物MO可分成下面两个反应物



为了使反应继续下去, 必须有一个或两个反应物穿过氧化物层, 也就是说, 或者金属穿过氧化物迁移到氧化物—气体界面, 并在此发生反应, 或者氧必须迁移到氧化物—金属界面并在那里发生反应。

因此, 立即可以看出, 反应物穿过氧化物层是发生高温氧化反应的机理的重要部分。严格地说, 这个机理同样适用于硫化物

或其它类似反应产物的形成与长大。

3.3 迁移机理

由于所有的金属氧化物和硫化物本质上是由离子组成的，所以实际上无需考虑中性的金属或非金属原子穿过反应产物的迁移。有好几种机制可以用来解释离子穿过离子型固体的迁移。而这些离子固体可以分为理想配比晶体和非理想配比晶体两种。事实上，虽然许多化合物都能明确划分为这一组或另一组，但正确的观点可能是，所有可能的缺陷以各种不同的程度存在于所有的化合物中，但大多数情况是某种类型的缺陷占优势。

3.3.1 强理想配比离子化合物

在这些化合物中的主要缺陷是肖脱基缺陷和弗伦克耳缺陷，它们各自代表一种极端情况。

肖脱基缺陷 离子迁移可以由存在离子空位来说明。为了保持电中性，必须假设在阴离子和阳离子的亚晶格上，有相等的空位数或空位浓度。这种类型的缺陷存在于强碱的卤化物中，如图3.1所示的KCl。既然在阴、阳离子的亚晶格中都存在空位，那末可以预料阳离子和阴离子就都可以迁移。

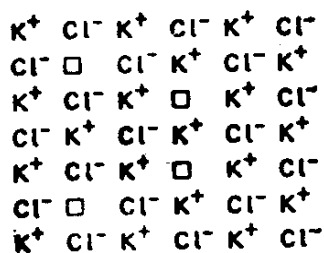


图 3.1 在碱金属卤化物中的肖脱基缺陷

弗伦克耳缺陷 在只有阳离子是可以迁移的情况下。可以假定阴离子晶格是完整的，但是阳离子晶格中含有阳离子空位，并且为了保持整个晶体的电中性含有相等浓度的间隙离子。在卤化银中可以找到这种类型的缺陷，如图3.2中的AgBr。在这种情况下，阳离子可以经过空位和间隙离子自由迁移。

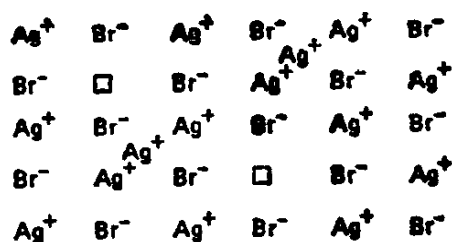


图 3.2 在卤化银中的弗伦克耳缺陷

但是很明显，上述两种缺陷不能用来解释在氧化反应中物质的传输，因为这两种缺陷结构都没有提供电子可以迁移的机制。

设想所考虑的氧化过程示意图如图3.3所示，可以看出，为

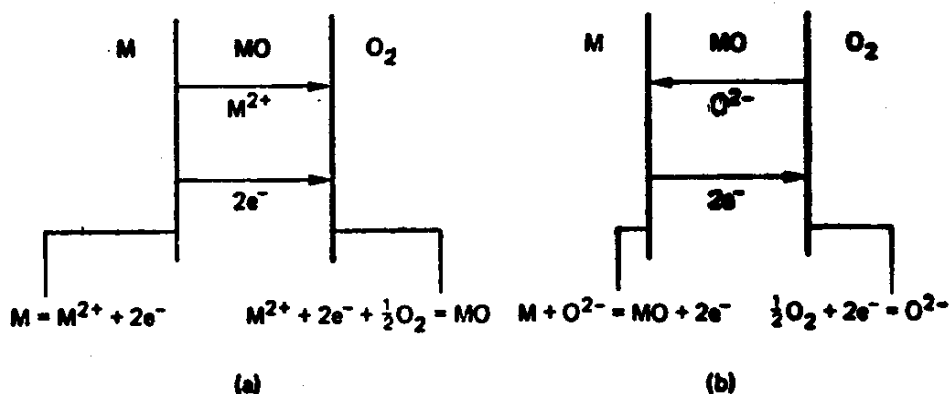


图 3.3 高温氧化机理的相界反应和传输过程

(a) 阳离子运动；(b) 阴离子运动

使反应能继续下去，不是中性原子迁移就是离子与电子必须迁移。在这些情况下，反应机制的迁移步骤与如图3.3所示的两个相界反应有关。可以注意到，通过阳离子迁移使锈层增厚与通过阴离子迁移使锈层增厚之间存在着重大的差别：阳离子迁移导致锈层—气体界面上锈层增厚，而阴离子迁移导致在金属—锈层界面上锈层增厚。

为了解释离子和电子同步迁移，必须假设在氧化过程中生成的氧化物等是非理想配比化合物。

3.3.2 非理想配比离子化合物

非理想配比也叫非化学计量，不言而喻是指金属和非金属原

子数之比不是准确地符合按化学分子式给出的比例，尽管化合物也呈电中性。这只能通过假定阴离子或阳离子二者之一在其点阵结点上显示可变的原子价来解释。大多数情况是金属或阳离子表现出可变原子价。

非理想配比离子化合物可以分为正半导体和负半导体类型，它们分别表现出正半导体性质和负半导体性质。

3.4 n-型或负半导体

这类半导体的特点是电荷通过负载流子传输。如下所述，它可以通过使金属过剩或者非金属不足的方法造成。

3.4.1 金属过剩

给出的化学式为 $M_{1+x}O$ ，最熟知的例子就是锌的氧化物(ZnO)，为了容许化合物中有多余的金属，必须假定存在着间隙阳离子和与之平衡的导带中的电子。这种结构如图3.4所示。图中 Zn^{2+} 和 Zn^+ 两者代表可能占据的间隙位置。经过间隙位置发

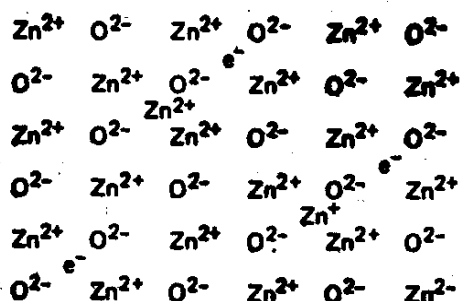
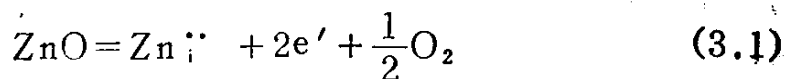


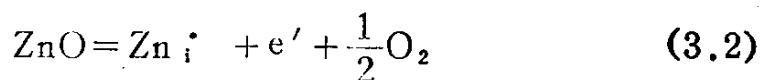
图 3.4 在 ZnO (n-型金属过剩半导体) 中的间隙阳离子和过剩电子

生阳离子导电，以及借助于含有的过剩电子受激进入导带而发生电子导电。因此这些电子叫“过剩”电子或准自由电子。

为了方便起见，这种缺陷的形成可以设想为，随着使用脱氧法从完整的 ZnO 晶体造成这种缺陷，剩余的不成对的 Zn^{2+} 离开阳离子晶格进入间隙位置，而氧离子的两个负电荷进入导带。这样，一个单位 ZnO 晶体消失了，形成的缺陷可表示为



形成带双电荷的间隙离子 $\text{Zn}_i^{\cdot\cdot}$ ，或者



形成带单电荷的间隙离子 Zn_i^{\cdot} 。这个过程如图3.5所示。

这里引用Kr ger^[1]所用的术语符号

M_M ——在M位置上的M原子

X_X ——在X位置上的X原子

M_i ——在间隙位置上的M原子

X_i ——在间隙位置上的X原子

N_M ——在M位置上的杂质N

V_M ——在M位置上的空位

V_X ——在X位置上的空位

V_i ——空着的间隙位置

e' ——导带中的电子

h^{\cdot} ——价带中的电子空穴

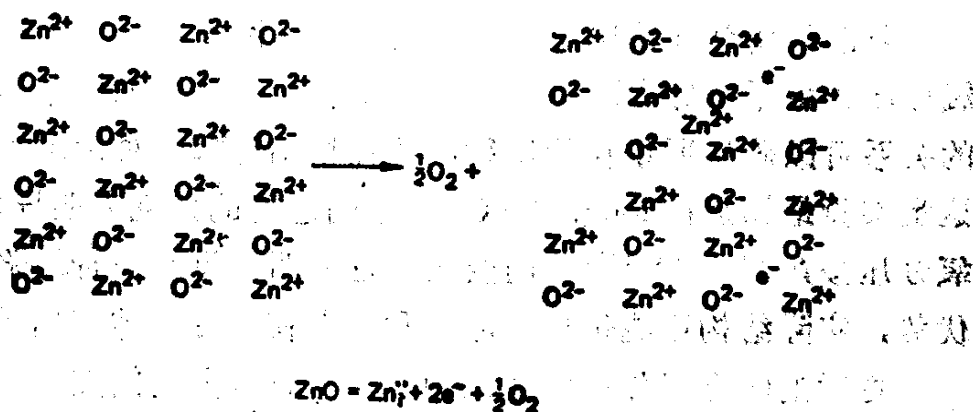


图 3.5 从“完整”的ZnO造成带过剩的电子和间隙锌离子 $\text{Zn}_i^{\cdot\cdot}$ 的金属过剩的ZnO

缺陷的电荷用相对于正常占据位置的电荷量度，对正电荷和负电荷分别用上标 (\cdot) 和 $(')$ 表示。例如， $\text{Zn}_i^{\cdot\cdot}$ 代表一个在间隙位

置的二价锌离子，并且相对于正常的未被占据的位置带两个正电荷。

对上述两个平衡式给以热力学处理，由式 3.1 可得平衡常数：

$$K_1 = a_{\text{Zn}^{2+}} a_e^2 p_{\text{O}_2}^{1/2} \quad (3.3)$$

或者，由于缺陷是在很稀的溶液中，我们可以假定它们遵循亨利定律，当平衡时浓度项可以用 $C_{\text{Zn}^{2+}}$ 和 C_e 代替：

$$K'_1 = C_{\text{Zn}^{2+}} C_e^2 p_{\text{O}_2}^{1/2} \quad (3.4)$$

如果方程式 3.1 代表在 ZnO 中产生缺陷的唯一机制，那末可以得出

$$2C_{\text{Zn}^{2+}} = C_e \quad (3.5)$$

所以将式 3.5 代入式 3.4 得

$$K'_1 = 4C_{\text{Zn}^{2+}}^3 p_{\text{O}_2}^{1/2}$$

或者 $C_{\text{Zn}^{2+}} = (K'_1/4)^{1/3} p_{\text{O}_2}^{-1/6} = \text{常数} \times p_{\text{O}_2}^{-1/6}$ (3.6)

就是说

$$C_e \propto p_{\text{O}_2}^{-1/6} \quad (3.7)$$

同样，对反应式 3.2 进行类似的分析可以得出如下的结果

$$C_{\text{Zn}^{2+}} = C_e \propto p_{\text{O}_2}^{-1/4} \quad (3.8)$$

可以很清楚地看出，每种机制的缺陷浓度程度不同地取决于氧分压。由于电导率取决于导带电子浓度，测量电导率与氧分压的关系可以确认所依存的规律，并且指出是哪一种缺陷占优势。这类实验最初是在 500 和 700°C^[3] 之间进行的，它表明导电性随氧分压按 $p_{\text{O}_2}^{-1/4.5 - (-1/5.0)}$ 而变化。这表明，没有一种缺陷机制占优势，实际结构可能包括单电荷和双电荷两种间隙阳离子。

更近的研究工作证实在 ZnO 中，锌有很大的间隙溶解度。许多研究结果用中性间隙锌原子^[4] 和单电荷间隙离子^[5,6] 加以解释，后一种观点最近得到支持^[2]，虽然，也有人认为应以氧扩散的测量为依据，在 1000°C 以上氧的空位起重要作用。而 Kofstad^[2] 断定对 ZnO 不能做出全面一致的解釋。

关于确定缺陷结构时不同研究之间的矛盾常常是由样品中的

杂质引起的，尤其是化合物只稍微偏离理想配比时更严重。即使材料的纯度得到改善，重复测量仍需谨慎。

3.4.2 非金属不足

如上所述，用另一种方法，通过非金属不足也可产生 n-型特征。对于氧化物，这种情况可以设想为氧离子放电并继而变成气体，电子进入导带并且在点阵上阴离子位置处留下空位。这个过程示于图3.6。还可用于式表达：

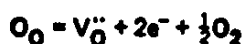
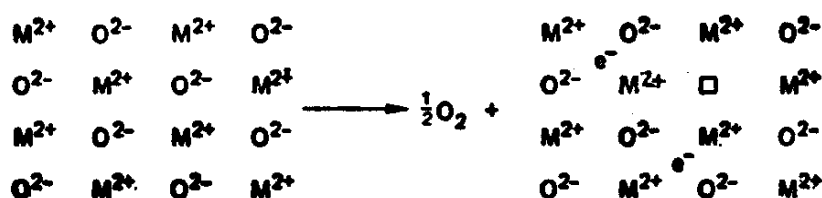
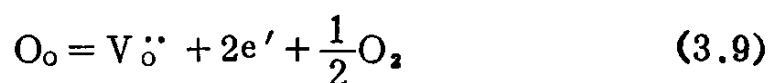


图 3.6 从“完整”的MO造成带氧离子空位和过剩的电子的缺少氧的MO

空出的氧离子的位置被正离子包围着，它表示一个高正电荷的位置，于是自由电子可被它吸引。因此，空位和自由电子可能总是伴随产生的。

根据



和



所以，我们认为有可能存在双电荷和单电荷空位，同时还可能存在中性空位。

缺陷上面的电荷问题并不总是清楚的，而必须从完整晶格的图象来考虑。如果一个在正常情况下被阴离子 (O^{2-}) 占据的位置是空的，那末与正常晶格比较，晶格就缺少两个负电荷。因

此,空出的阴离子位置就被看成为相对于正常晶格带两个正电荷。当然,这个位置常常代表电子的能谷,所以它可以捕获导带电子,从而使空出位置上的正电荷比上面式3.10和3.11所表示的要相对减少。

注意阴离子空位和导带电子浓度的关系,可如前面一样推导出导电性与氧分压的关系。对于双电荷空位有

$$\chi \propto C_v \propto p_{O_2}^{-1/6} \quad (3.12)$$

对于单电荷空位有

$$\chi \propto C_v \propto p_{O_2}^{-1/4} \quad (3.13)$$

对于中性空位则有

$$\chi \propto C_v \quad (\text{与 } p_{O_2} \text{ 无关}) \quad (3.14)$$

应注意到在式3.7, 3.8, 3.12和3.13中氧分压的幂为负值,这种特征是所有n-型半导体共有的。

3.5 p-型或正半导体

在这类半导体中,电荷是通过正的载流子传输的。这种载流子可以通过金属不足或非金属过剩造成。

3.5.1 金属不足

p-型半导体是由阳离子晶格上形成空位加上电子空穴而产生导电的,分子式可以写成 $M_{1-\delta}O$ 。 δ 值的变化范围可以很大,从 $Fe_{0.95}O$ (郁氏体[●])的0.05, NiO 的0.001到 Cr_2O_3 和 Fe_2O_3 只有很小的偏差。

形成电子空穴的几率取决于许多金属离子,特别是过渡族金属离子有以几种价态存在的能力。从电离能量的观点来看,不同价态靠得越近,则通过金属不足的p-型机制诱导阳离子空位就越容易。

这类氧化物的典型结构以 NiO 为例,如图3.7所示。由于阳离子价态在能量上接近,使电子从 Ni^{2+} 上转移到 Ni^{3+} 上,这种电荷

● Fe_3O_4 溶于 FeO 中的固溶体。

在两个离子上的转移是相当容易的。于是 Ni^{3+} 的位置被视为电子的低能位，并被称为“电子空穴”。



图 3.7 典型的带阳离子空位和电子空穴的p-型金属不足半导体NiO

如果假定NiO晶格和氧之间存在如图3.8所示的相互作用，那末不难想象这种缺陷结构是怎样形成的。

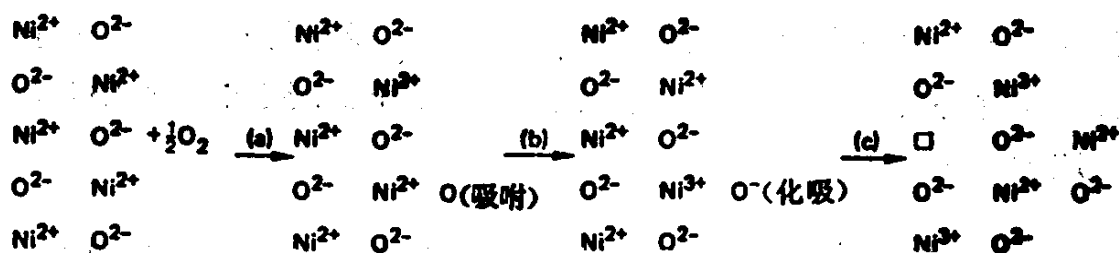


图 3.8 氧掺入完整晶格形成带阳离子空位和电子空穴的金属不足型即p-型半导体

(a) 吸附: $\frac{1}{2}\text{O}_2 (\text{气}) = \text{O}_{\text{吸附}}$

(b) 化学吸附: $\text{O}_{\text{吸附}} = \text{O}^-(\text{化吸}) + h$

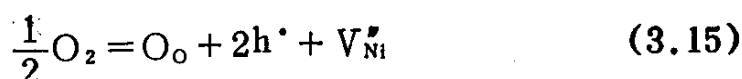
(c) 离子化: $\text{O}^-(\text{化吸}) = \text{O}_0 + V_{\text{Ni}}'' + h$

总反应: $\frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{O}_0 + V_{\text{Ni}}'' + 2h$

在步骤 (b) 中，通过从 Ni^{2+} 位置吸引一个电子产生化学吸附，从而形成 Ni^{3+} 或电子空穴。在步骤 (c) 中，吸附的氧完全

离子化形成另一个电子空穴, Ni^{2+} 离子进入表面与 O^{2-} 结成一体, 从而形成阳离子亚晶格上的空穴。注意这个过程也在氧化物表面上形成一个额外的 NiO 单位。如果能做足够灵敏的测量, 应能反映出氧化物表面的密度变化。

这一过程可以写成下面的式子



假定方程3.15代表唯一服从亨利定律的缺陷形成机理, 则平衡常数可以写成下式:

$$C_{\text{h}^\bullet} C_{\text{V}_{\text{Ni}}^\bullet} = K p_{\text{O}_2}^{1/2} \quad (3.16)$$

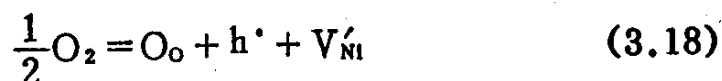
按理想配比法

$$C_{\text{h}^\bullet} = 2C_{\text{V}_{\text{Ni}}^\bullet}$$

为保持电中性, 则

$$C_{\text{h}^\bullet} = \text{常数 } p_{\text{O}_2}^{1/6} \quad (3.17)$$

可以预料, 电导率与电子空穴浓度成正比, 因而和氧分压的6次方根成正比。然而, 更多的可能是阳离子空位和电子空穴连结在一起, 也就是说, 在 NiO 中一个 Ni^{3+} 可能总是同 Ni 空位相连接。在这种情况下, 在氧化过程中, 空位和电子空穴的形成可以表达为



在这种情况下, 我们发现

$$C_{\text{h}^\bullet} = \text{常数 } p_{\text{O}_2}^{1/4} \quad (3.19)$$

电导率随氧分压而变化的实验结果证实, 在 NiO 中有两种类型的缺陷^[2,3,8~11]。

很清楚, 式3.15和3.18可以通过下式联系起来:

$$\text{V}_{\text{Ni}}^\bullet + \text{h}^\bullet = \text{V}_{\text{Ni}}' \quad (3.20)$$

因为双电荷空位浓度随 $\text{O}_2^{1/6}$ 增加, 而单电荷空位浓度按 $p_{\text{O}_2}^{1/4}$ 增加, 可以预料, 在低氧分压下, 双电荷空位占优势, 而在高氧分压下, 单电荷空位占优势。因此, 分别与式3.17和式3.19对

应, 可以预料, 在低氧分压下电导率随氧分压的 $\frac{1}{6}$ 次幂而变化,

而在高氧分压下, 电导率随氧分压 $\frac{1}{4}$ 次幂变化。对于这种特性可举出一些实例[12, 13, 23]。

应该注意到, 在式3.17和3.19中氧分压的指数是正的, 对所有的 p -型半导体氧化物, 都是如此。

3.5.2 本征半导体

有另外一种类型的氧化物, 这种氧化物虽然很接近于理想配比, 但表现出很高的电导率, 其电导率与氧分压无关。当电子缺陷的浓度远远超过离子缺陷的浓度时, 电子缺陷的平衡可描述为: 电子受激从价态进入导带, 同时按式3.21产生了“准自由电子”和电子空穴。这种特征就是通常所说的本征半导体或者过渡半导体的典型特征。

$$0 = h' + e' \quad (3.21)$$

在1000℃时CuO表现出这类特征。只有极少数氧化物属于这一类型, 所以它对于金属高温氧化的基础研究并不十分重要。

3.6 氧化速率

已经看到, 对于一个发生的氧化过程, 在某些条件下, 两个反应物被反应产物隔开。所以必须假定, 离子和电子通过氧化物迁移过程伴随着离子化相界反应以及在阳离子和阴离子通过氧化物层迁移的位置上形成新的氧化物。

采用这个很简单的模型, 并且进一步简化, Wagner^[14]发展了他的著名的金属高温氧化理论。实际上, 只有在扩散是速率的控制步骤并且在高度理想状态下, 这种氧化行为的理论描述才是对的。在推导瓦格纳表达式之前, 提出一个简化处理, 它起到强调扩散控制氧化的重要特征的作用。

3.6.1 扩散控制氧化的简化处理

假设穿过不断增长的氧化物层的离子迁移控制着氧化速率,

并在每个相界面上建立起热力学平衡。对过程可做如下分析：向外的阳离子通量 $j_{M^{2+}}$ 和与之相反的向内的阳离子缺陷（这里指空位）通量相等。这个模型示于图3.9。

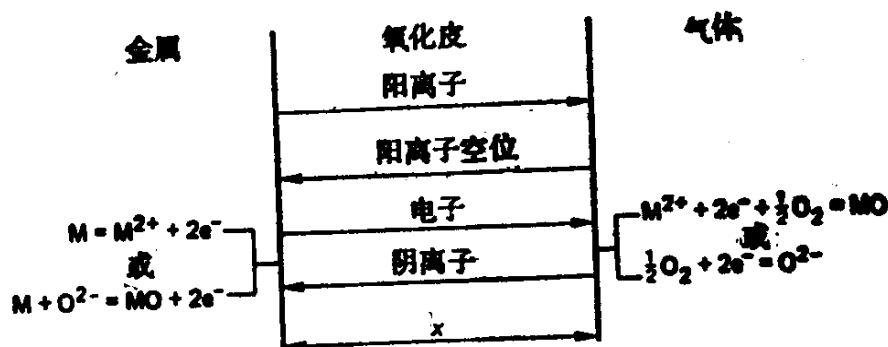


图 3.9 扩散控制氧化的简化模型

因此

$$j_{M^{2+}} = -j_{v_M} = D_{v_M} \frac{C_{v_M}'' - C_{v_M}'}{x} \quad (3.22)$$

式中 x 为氧化物厚度； D_{v_M} 为阳离子空位的扩散系数； C_{v_M}'' 和 C_{v_M}' 分别为锈层—气相界面及锈层—金属界面上的空位浓度。

因为在每个界面上都达到热力学平衡，所以 $(C_{v_M}'' - C_{v_M}')$ 是一个常数，因此可以得到

$$j_{v_M} = \text{常数} \cdot \frac{dx}{dt} = D_{v_M} \frac{C_{v_M}'' - C_{v_M}'}{x} \quad (3.23)$$

也就是

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k'}{x}$$

$$\text{式中 } k' = D_{v_M} (C_{v_M}'' - C_{v_M}') / \text{常数} \quad (3.24)$$

积分并取 $t=0$ 时， $x=0$ ，则有

$$x^2 = 2k't \quad (3.25)$$

这就是通常的抛物线速率规律。

而且，由上式表明，阳离子空位浓度和氧分压有如下关系：

$$C_{VM} = \text{常数} p_{O_2}^{1/n}$$

可以预测, 抛物线速率常数随氧分压的变化关系, 即

$$k' \propto [(p_{O_2}^{\circ})^{1/n} - (p_{O_2}')^{1/n}] \quad (3.26)$$

因为与 $p_{O_2}^{\circ}$ 相比, p_{O_2}' 可以忽略, 因此

$$k' \propto (p_{O_2}^{\circ})^{1/n} \quad (3.27)$$

3.7 瓦格纳氧化理论^[14]

图3.10给出了瓦格纳理论成立的总条件。假定

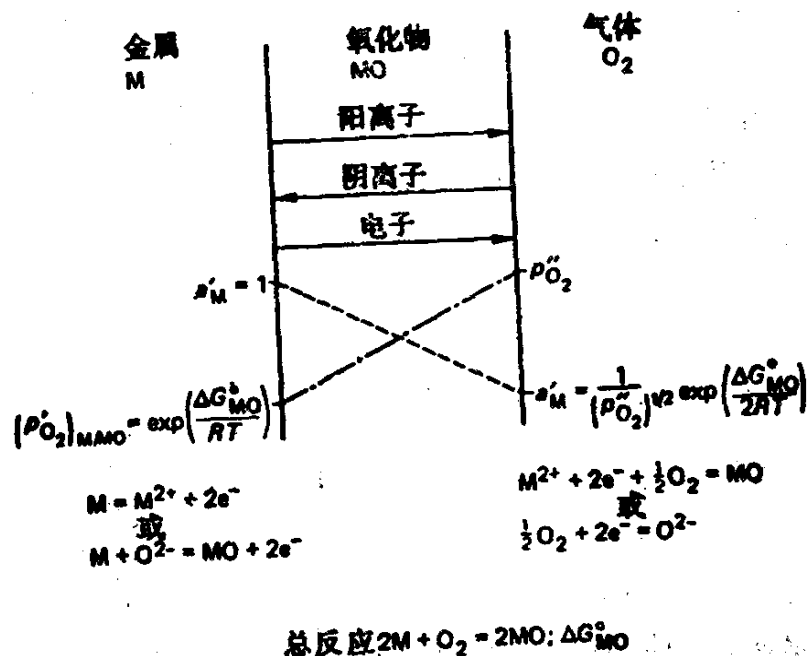


图 3.10 按瓦格纳模式氧化物生成图

- (1) 氧化物层是致密、完整的粘附锈层。
- (2) 离子和电子穿过锈层的迁移速率是控制过程。
- (3) 在金属—锈层和锈层—气体界面上建立起热力学平衡。
- (4) 氧化物锈层的成分与其分子式只有一个小偏差。
- (5) 在整个锈层中建立起局部的热力学平衡。
- (6) 锈层与发生电荷效应(双电层)的空间比较要厚。

(7) 氧在金属中的溶解度是可以忽略的。

由于假定在金属—锈层和锈层—气相界面上建立起热力学平衡，从而穿过锈层建立起金属和非金属（氧、硫等）的活度梯度。因此，金属离子和氧离子将力图穿过锈层向相反方向迁移。由于离子是带电的，离子的迁移将导致形成一个穿过锈层的电场，从而引起电子穿过锈层，发生从金属向气氛的迁移。阳离子、阴离子和电子相对速率是彼此抵消的，由于离子迁移的结果，使得氧化物层里没有净电荷迁移。

已经带电的粒子——离子会对化学位梯度和电位梯度做出反应，而由化学位梯度和电位梯度对阳离子迁移共同提供净驱动力。

一个带有一个电荷 Z_i 的粒子 i 处于一个化学位梯度为 $\partial\mu_i/\partial x$ 和电位梯度为 $\partial\phi/\partial x$ 的位置，该粒子上所受的力为 $\partial\mu_i/\partial x + Z_i F (\partial\phi/\partial x)$ J/mol·cm

或者

$$\frac{1}{N_A} \left(\frac{\partial\mu_i}{\partial x} + Z_i F \frac{\partial\phi}{\partial x} \right) \text{ J/粒子} \cdot \text{cm} \quad (3.28)$$

式中 N_A 为阿伏加德罗常数， F 为法拉第常数 (C/mol)。

在一个恒定力的作用下，离子通过离子点阵急速运动呈现的速度恒定，称之为极限漂移速度。当离子上作用一个单位力时，极限漂移速度的值叫做物质的迁移率 B_i 。在由式3.28给出的力的作用下，物质 i 的通量为

$$j_i = c_i B_i \frac{1}{N_A} \left(\frac{\partial\mu_i}{\partial x} + Z_i F \frac{\partial\phi}{\partial x} \right) \text{ 粒子/cm}^2 \cdot \text{s} \quad (3.29)$$

这里 c_i 为 i 在 1cm^3 粒子中的浓度。或者

$$j_i = - \frac{c_i B_i}{N_A} \left(\frac{\partial\mu_i}{\partial x} + Z_i F \frac{\partial\phi}{\partial x} \right) \text{ mol/cm}^2 \cdot \text{s} \quad (3.30)$$

物质 i 的迁移率和偏电导率有如下的关系

$$c_i B_i = \frac{\sigma_i}{Z_i^2 e^2} \quad (3.31)$$

式中 σ_i 为物质 i 的偏电导率, e 为电子电荷。那末

$$j_i = -\frac{\sigma_i}{Z_i^2 F^2} \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial x} + Z_i F \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) \quad (3.32)$$

式3.32可以用来描述阳离子、阴离子或电子穿过氧化物层的通量。由于迁移率不同, 不同物质将倾向于以不同的速度运动, 尽管这种运动将导致建立个自独立的方向相反的电场。实际上必须明确: 三种物质以不同速率穿过锈层迁移时需要保持电中性, 也就是说, 没有净电荷穿过氧化物层。由于电子或电子缺陷的迁移率很高, 通常能够满足上述条件。

Wagner的早期研究包括了阳离子、阴离子和电子。虽然大多数氧化物和硫化物都有很高的电子迁移率, 但阳离子和阴离子迁移率通常有几个数量级的差别。因而可以忽略较慢运动的离子迁移, 这样就使处理简化些。

最经常遇到的情况是涉及氧化物和硫化物中的阳离子和电子为迁移物质。阳离子和电子的电荷分别用 Z_c 和 Z_e 来表示, 利用3.32式, 分别求出阳离子和电子通量

$$j_c = -\frac{\sigma_c}{Z_c^2 F^2} \left(\frac{\partial \mu_c}{\partial x} + Z_c F \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) \quad (3.33)$$

和

$$j_e = -\frac{\sigma_e}{Z_e^2 F^2} \left(\frac{\partial \mu_e}{\partial x} + Z_e F \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) \quad (3.34)$$

满足电中性条件是

$$Z_c j_c + Z_e j_e = 0 \quad (3.35)$$

利用方程3.33, 3.34和3.35可以消去 $\frac{\partial \phi}{\partial x}$, 那末

$$\frac{\partial \phi}{\partial x} = -\frac{1}{F(\sigma_c + \sigma_e)} \left[\frac{\sigma_c}{Z_c} \frac{\partial \mu_c}{\partial x} + \frac{\sigma_e}{Z_e} \frac{\partial \mu_e}{\partial x} \right] \quad (3.36)$$

将方程3.36代入方程3.33, 可得阳离子通量

$$j_c = -\frac{\sigma_c \sigma_e}{Z_c^2 F^2 (\sigma_c + \sigma_e)} \left[\frac{\partial \mu_c}{\partial x} - \frac{Z_c}{Z_e} \frac{\partial \mu_e}{\partial x} \right] \quad (3.37)$$

由于电子电荷为-1, 式3.37成为

$$j_c = - \frac{\sigma_c \sigma_e}{Z_c^2 F^2 (\sigma_c + \sigma_e)} \left[\frac{\partial \mu_c}{\partial x} + Z_c \frac{\partial \mu_e}{\partial x} \right] \quad (3.38)$$

金属M的电离作用可表示为

$$M = M^{Z_c} + Z_c e$$

由此可见, 在平衡时

$$\mu_M = \mu_c + Z_c \mu_e \quad (3.39)$$

因此, 根据方程3.38和3.39可得

$$j_c = - \frac{\sigma_c \sigma_e}{Z_c^2 F^2 (\sigma_c + \sigma_e)} \frac{\partial \mu_M}{\partial x} \quad (3.40)$$

方程3.40是在锈层中任何地方离子通量的表达式。式中 σ_c 、 σ_e 和 $\partial \mu_M / \partial x$ 是该处的瞬时值。由于该值随锈层的位置而变化, 为了根据锈层厚度 x 定义 j_c , 而且可以测量金属—锈层界面和锈层—气相界面处的化学位 μ'_M 和 μ''_M , 必须对方程4.30进行积分, 即

$$j_c = - \frac{1}{Z_c^2 F^2 x} \int_{\mu'_M}^{\mu''_M} \frac{\sigma_c \sigma_e}{\sigma_c + \sigma_e} d\mu_M$$

或

$$j_c = \frac{1}{Z_c^2 F^2 x} \int_{\mu'_M}^{\mu''_M} \frac{\sigma_c \sigma_e}{\sigma_c + \sigma_e} d\mu_M \quad \text{mol/cm}^2 \cdot \text{s} \quad (3.41)$$

如果在氧化物锈层中, 金属的浓度为 $C_M \text{ mol/cm}^3$, 那末其通量可表达为

$$j_c = C_M \frac{dx}{dt} \quad (3.42)$$

式中 x 是氧化物锈层的厚度。

抛物线速率规律通常表示为

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k'}{x} \quad (3.43)$$

式中 k' 是抛物线速率常数, 单位 cm^2/s 。

比较方程3.41、3.42和3.43, 抛物线速率常数可表达为

$$k' = \frac{1}{Z_c^2 F^2 C_M} \int_{\mu_M^*}^{\mu_M'} \frac{\sigma_c \sigma_e}{\sigma_c + \sigma_e} d\mu_M \quad (3.44)$$

在阴离子比阳离子更容易迁移的情况下,做类似前面的处理,也就是阳离子迁移可以忽略时,得

$$k' = \frac{1}{Z_a^2 F^2 C_X} \int_{\mu_X^*}^{\mu_X'} \frac{\sigma_a \sigma_e}{\sigma_a + \sigma_e} d\mu_X \quad (3.45)$$

式中 σ_e 为阴离子的偏电导率, X代表非金属氧或硫。

通常,可以发现电子迁移的数目或者电子缺陷迁移的数目接近于1。这与阳离子或阴离子的迁移数目比较起来是可以忽略的。在这种情况下,方程3.44和3.45可以分别简化为

$$k' = \frac{1}{Z_c^2 F^2 C_M} \int_{\mu_M^*}^{\mu_M'} \sigma_e d\mu_M \quad \text{cm}^2/\text{s} \quad (3.46)$$

和

$$k' = \frac{1}{Z_a^2 F^2 C_X} \int_{\mu_X^*}^{\mu_X'} \sigma_a d\mu_X \quad \text{cm}^2/\text{s} \quad (3.47)$$

物质的迁移率 B_i 和扩散系数 D_i 的关系由能斯脱—爱因斯坦方程给出

$$D_i = B_i k T \quad (3.48)$$

式中 k 是玻耳兹曼常数, T 是绝对温度。代入方程3.31

$$c_i B_i = \frac{\sigma_i}{Z_i^2 e^2} \quad (3.31)$$

可得

$$D_i = \frac{k T \sigma_i}{Z_i^2 e^2 c_i} \quad (3.49)$$

式中 c_i 是粒子浓度, cm^{-3} 。于是

$$D_i = \frac{RT}{Z_i^2 F^2 C_i} \quad (3.50)$$

式中 C_i 是摩尔浓度, cm^{-3} 。

因此,利用式3.46、3.48和3.49。可得抛物线速率常数

$$k' = \frac{1}{RT} \int_{\mu_M'}^{\mu_M''} D_M d\mu_M \quad \text{cm}^2/\text{s} \quad (3.51)$$

和

$$k' = \frac{1}{RT} \int_{\mu_X'}^{\mu_X''} D_X d\mu_X \quad \text{cm}^2/\text{s} \quad (3.52)$$

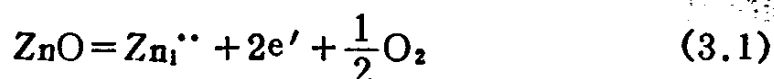
式中 D_M 和 D_X 分别是金属 M 和非金属 X 通过锈层的扩散系数。

虽然扩散系数是所含物质化学位的函数，式 3.51 和 3.52 仍写成了比较容易测量的变数形式。

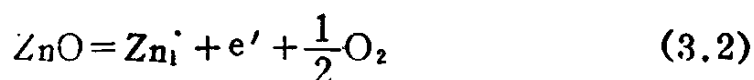
因此，为了能够计算抛物线速率常数的值，必须知道扩散系数和相应迁移物质的化学位的关系。而化学位数据常常是无法得到或者是不完全的。此外，直接测量抛物线速率常数，通常要比通过实验测量扩散数据来得容易。因此，瓦格纳分析的真正价值在于为理解所测条件下高温氧化过程提供了一个完整的机理。

瓦格纳理论中关于 n-型和 p-型氧化物内阳离子是迁移物质的预言现在可以验证了。n-型氧化物是以 ZnO 和锌的氧化为代表。

按式 3.1 和 3.2，氧化锌的缺陷结构包括间隙锌离子和过剩电子或准自由电子。



和



可以预料，间隙锌离子的偏电导率随其浓度而变化。如前所述，浓度变化与氧分压有关：

$$\sigma_{\text{Zn}_i^{\bullet\bullet}} \propto C_{\text{Zn}_i^{\bullet\bullet}} \propto p_{\text{O}_2}^{-1/6} \quad (3.53)$$

和

$$C_{\text{Zn}_i^{\bullet}} \propto p_{\text{O}_2}^{-1/4} \quad (3.54)$$

也就是

$$\sigma_{\text{Zn}_i^{\bullet}} = \text{常数} p_{\text{O}_2}^{-1/6} \quad (3.55)$$

和

$$\sigma_{Zn} \approx \text{常数} \cdot p_{O_2}^{-1/4} \quad (3.56)$$

由于ZnO只表现出对理想配比的微小偏差

$$\mu_{Zn} + \mu_O = \mu_{ZnO} \approx \text{常数} \quad (3.57)$$

也就是

$$\mu_O = \frac{1}{2}\mu_{O_2} + \frac{1}{2}RT \ln p_{O_2} \quad (3.58)$$

因此

$$0 = d\mu_{Zn} + \frac{1}{2}RT d \ln p_{O_2}$$

或

$$d\mu_{Zn} = -\frac{1}{2}RT d \ln p_{O_2} \quad (3.59)$$

利用式3.46, 3.55和3.58, 可以得到

$$k_{ZnO} = -\text{常数} \int_{p_{O_2}^*}^{p_{O_2}'} p_{O_2}^{-1/6} d \ln p_{O_2} = -\text{常数} \int_{p_{O_2}^*}^{p_{O_2}'} p_{O_2}^{-7/6} dp_{O_2}$$

积分得

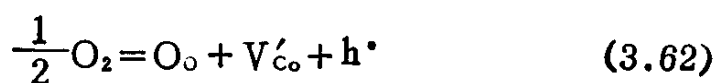
$$k_{ZnO} = \text{常数} \cdot \left[\left(\frac{1}{p_{O_2}'} \right)^{1/6} - \left(\frac{1}{p_{O_2}^*} \right)^{1/6} \right] \quad (3.60)$$

或者, 利用方程3.46和3.56得

$$k_{ZnO} = \text{常数} \cdot \left[\left(\frac{1}{p_{O_2}'} \right)^{1/4} - \left(\frac{1}{p_{O_2}^*} \right)^{1/4} \right] \quad (3.61)$$

通常, $p_{O_2}^*$ 比 p_{O_2}' 大得多, 因此可以预料, 锌的抛物线速率常数实际上与外部施加的氧分压无关, 并与 $Zn_i^{\cdot\cdot}$ 和 Zn_i^{\cdot} 的相对量无关。

钴氧化成CoO的过程可以用类似的方法处理。CoO是一种形成阳离子空位和电子空穴^[15,16]的金属不足的p-型半导体, 其生成式为



$$K = C_{V_{Co}'} C_{h^{\cdot}} p_{O_2}^{-1/2}$$

从方程3.62我们可以看到, 除由杂质引起的缺陷以及本征电子缺陷以外, 为了满足理想配比和电中性, 可得

$$C_{V_{Co}} = C_h \propto p_{O_2}^{1/4} \quad (3.63)$$

因此, 阳离子的偏电导率可由下式给出

$$\sigma_{Co} \propto p_{O_2}^{1/4} \quad (3.64)$$

那末, 把式3.64代入式3.47, 对于抛物线氧化常数 (指Co被氧化成CoO), 我们可以得到

$$k'_{Co} \propto \int_{p'_{O_2}}^{p''_{O_2}} p_{O_2}^{1/4} d \ln p_{O_2} \quad (3.65)$$

或者

$$k'_{Co} \propto \int_{p'_{O_2}}^{p''_{O_2}} p_{O_2}^{-3/4} dp_{O_2} \quad (3.65a)$$

积分得

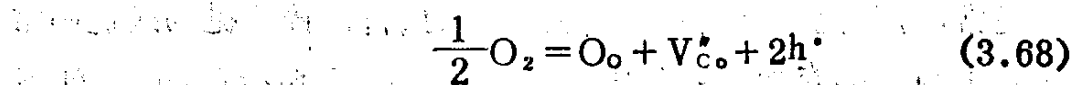
$$k'_{Co} \propto [(p''_{O_2})^{1/4} - (p'_{O_2})^{1/4}] \quad (3.66)$$

在方程3.66中, Co和CoO之间平衡时的 p_{O_2} 与气氛中的 p_{O_2} 值相比较可以忽略。这是正确的, 因为只有在 p_{O_2} 的值足够高的条件下, 才能达到氧化反应速率的扩散控制, 以避免通过表面反应或者穿过气相的迁移控制反应速率。

在这种假设条件下, 式3.66可简化为

$$k'_{Co} \propto (p_{O_2})^{1/4} \quad (3.67)$$

也可以假设存在着双电荷阳离子空位, 如下式:



那末

$$K = C_{V_{Co}} C_h^2 \cdot p_{O_2}^{-1/2}$$

如果这种缺陷占支配地位, 由于同样的理由, 可以预料, 钴氧化的抛物线速率常数随氧分压而变化。

$$k'_{Co} \propto (p_{O_2})^{1/6} \quad (3.69)$$

Fisher和Tannhauser^[15]关于CoO的电导率与氧分压关系的测量表明, 按式3.68的双电荷空位模型, 当氧分压值小于1Pa

(10^{-5} atm) 时成立。氧分压在 1Pa (10^{-5} atm) 以上, 则与方程3.62相应的单电荷模型相符。由于发生这种转变的氧分压很低, 可以预料, 在钴上生长的 CoO 锈层, 除了与金属直接接触的很薄层外, 都将含有由式3.62所表示的缺陷。因此, 低氧分压效应可以忽略。

因而, 如果钴在氧分压明显大于 1Pa (10^{-5} atm) 的气氛中氧化, 可以预料, 其速率常数随 $p_{\text{O}_2}^{1/4}$ 而变化 (注意, 除非 $p_{\text{O}_2} \gg 1\text{Pa}$ (10^{-5} atm), 否则不存在抛物线规律)。

在一定的氧分压和温度范围内研究了钴的氧化^[17,18]。结果得出一系列的 $\log k_{\text{Co}} - \log p_{\text{O}_2}$ 直线, 其斜率大约为 $1/3.1$, 而预期的斜率为 $1/4$ 。这些结果示于图3.11, 这可以解释为在氧化钴中还存在中性的阳离子空位, 中性阳离子空位形成方式为



由于形成的中性空位不包括电缺陷, 因此很重要的一点是, 中性空位的存在不能靠测量电导率与氧分压的关系来检验。但是, 中性空位能够而且肯定会影响阳离子扩散, 如果3.70表示在 CoO 中形成的主要缺陷, 可以预料, 钴扩散系数和抛物线速率常数将变为

$$D_{\text{Co}} \propto p_{\text{O}_2}^{1/2} \quad (3.71a)$$

和

$$k_{\text{Co}} \propto p_{\text{O}_2}^{1/2} \quad (3.71b)$$

这个结果示于图3.11, 可以看出, 指数为 $1/3.1$ 的一组线证明在 CoO 中单电荷和中性空位是重要的物质。

如图3.11所示, 一旦气氛中的氧势超过可能形成 Co_3O_4 的值, 抛物线速率常数就变得对外部氧分压不敏感了。

几种不同类型缺陷的存在, 会如何影响实验结果, 作为这方面的例子, 让我们来研究铜氧化成为 Cu_2O 的过程。 Cu_2O 是一种金属不足的p-型半导体, 其中含有阳离子空位和电子空穴。

这些缺陷的形成可以通过下面的反应式来表达

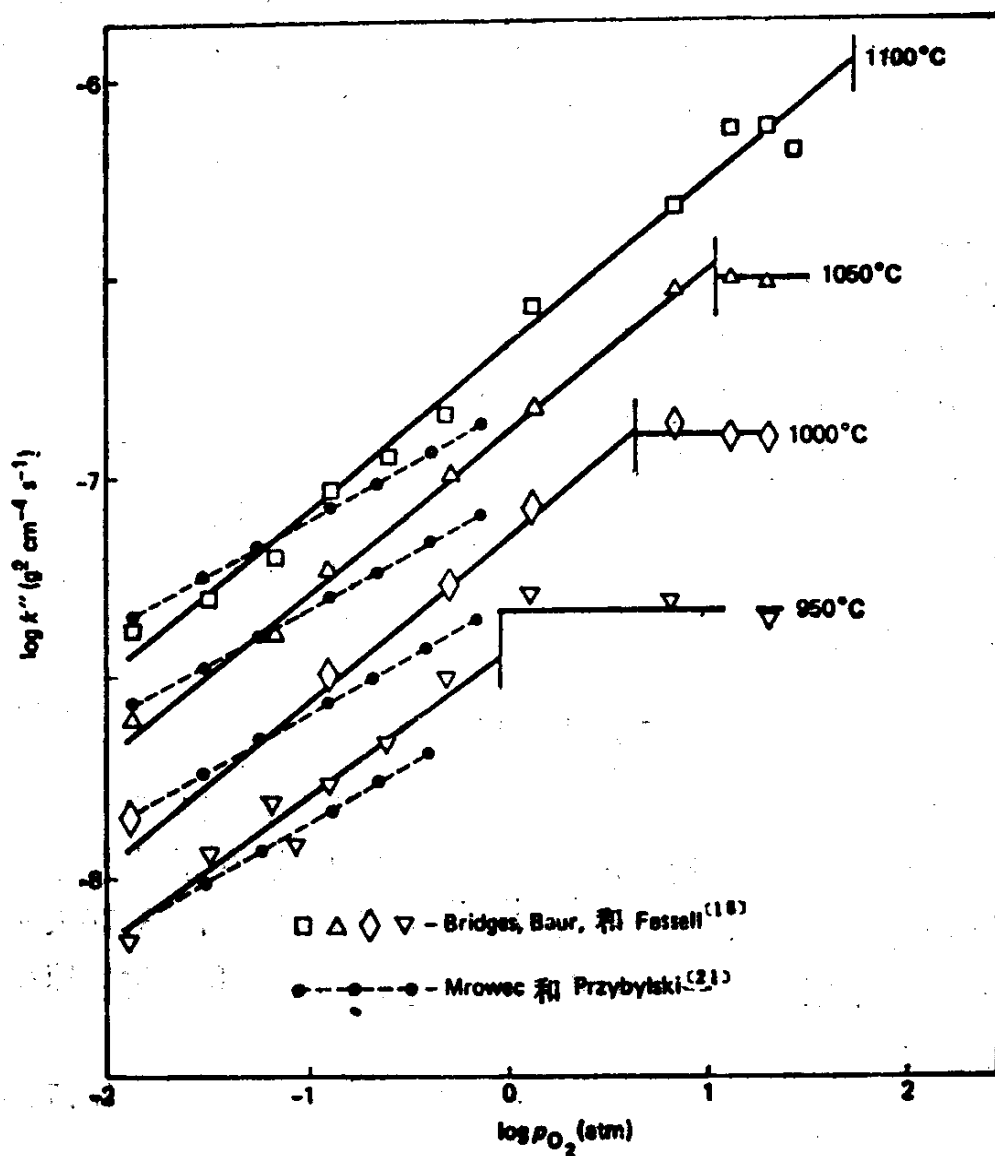
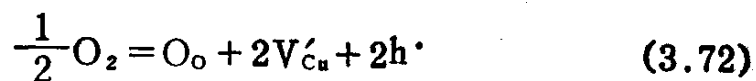
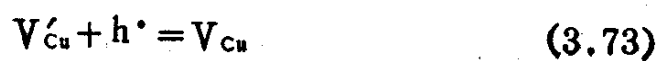


图 3.11 抛物线速率常数随钴的氧分压及氧化温度的变化关系，见Bridges, Baur和Fassel⁽¹⁸⁾以及Mrowec和Przybylski⁽²¹⁾的结果



然而，也可能是阳离子空位和电子空穴结合起来产生不带电的铜空位，如下式：



或者，把3.72和3.73结合起来，也可表示形成的中性阳离子空位：

$$\frac{1}{2}O_2 = O_o + 2V_{Cu} \quad (3.74)$$

根据与CoO类似的推导，可以看出，如果方程3.72代表Cu₂O的缺陷结构，那末铜氧化成为Cu₂O过程的抛物线速率常数将满足下列关系式：

$$k_{Cu}^* \propto p_{O_2}^{1/8} \quad (3.75)$$

或者，如果方程3.74代表缺陷结构，即中性阳离子空位占优势，那末其抛物线速率常数将满足下列关系式：

$$k_{Cu}^* \propto p_{O_2}^{1/4} \quad (3.76)$$

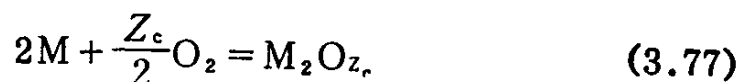
Mrowec和Stoklosa^[19]以及Mrowec等^[20]研究了在一定的温度和氧分压范围Cu到Cu₂O的氧化，他们的研究结果见图3.12。从图中可以清楚地看出，其指数很接近于1/4，表明在Cu₂O中中性阳离子空位是占优势的缺陷。

Fueki和Wagner^[23]以及Mrowec和Przybylski^[21,22]等对瓦格纳机制及其处理进行了更为完善的试验，他们通过测量抛物线氧化速率常数得出镍在NiO中以及钴在CoO中的扩散系数值。由于抛物线速率常数可以表达为式3.51的形式。

$$k' = \frac{1}{RT} \int_{\mu_M^*}^{\mu_M'} D_M d\mu_M \quad (3.51)$$

从有关扩散系数与物质M化学位 μ_M 关系的知识应该可以计算出 k' 。然而，测量氧分压比测量金属化学位要来得容易，所以方程3.51可做适当调整。

例如，如果按照一般的方程形成金属氧化物：



假定与理想配比只有微小偏离，那末 $M_2O_{Z_c}$ 的化学位是一个常数，可得

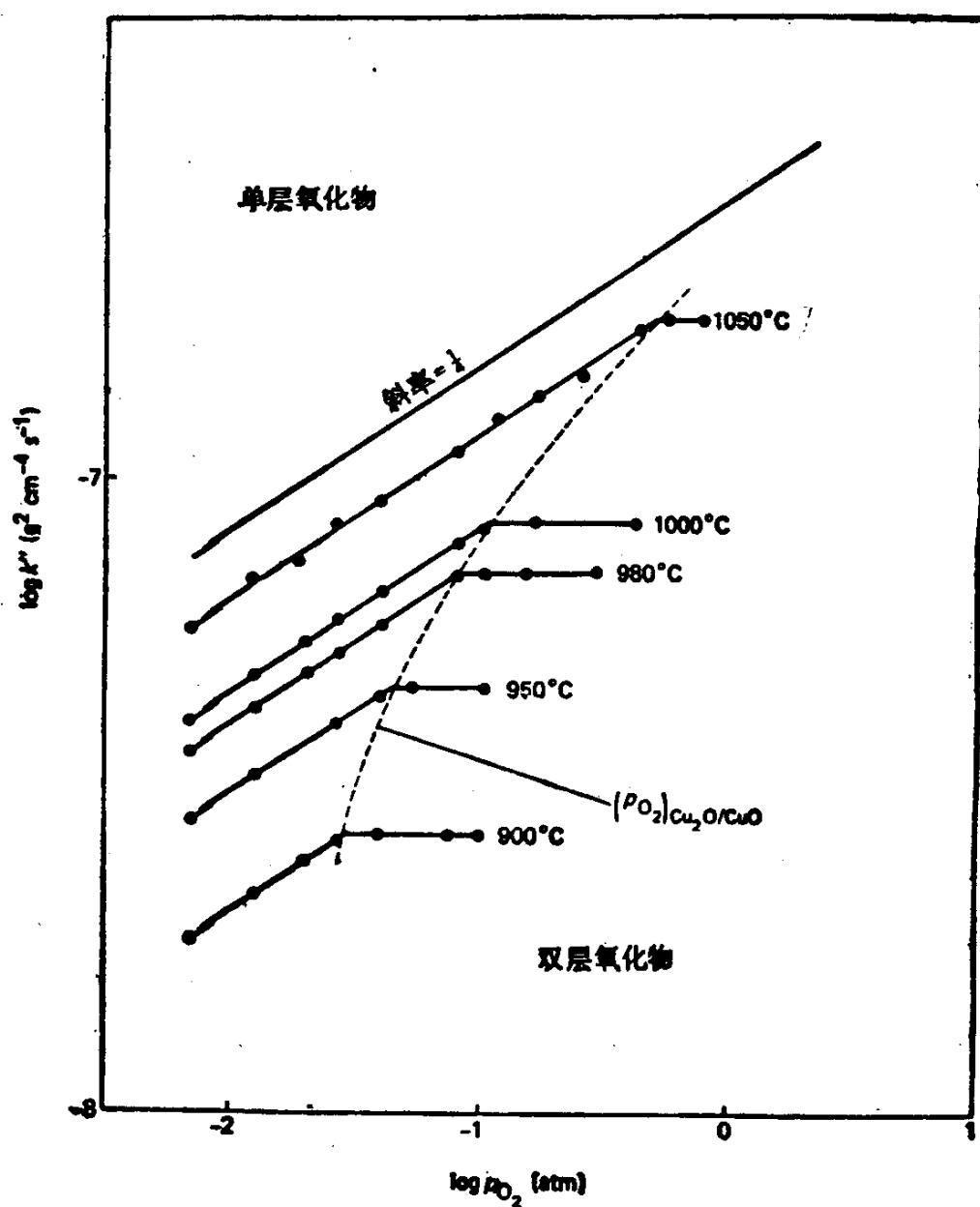


图 3.12 铜氧化时，抛物线速率常数随氧分压和温度的变化，引自Mrowec和Stoklosa^[19]以及Mrowec等^[20]

$$2\mu_M + Z_c \mu_O = \mu_{M_2O_{Z_c}} = \text{常数} \quad (3.78)$$

因为

$$\mu_O = \frac{1}{2}(\mu_{O_2}^* + RT \ln p_{O_2})$$

可得

$$d\mu_M = -\frac{Z_c}{4} RT d \ln p_{O_2} \quad (3.79)$$

将方程3.73代入方程3.51, 结果得到

$$k' = \frac{Z_c}{4} \int_{p'_{O_2}}^{p''_{O_2}} D_M d \ln p_{O_2} \quad (3.80)$$

使用3.80式来计算 k' 值的困难在于必须知道 D_M 值如何随缺陷浓度而变化, 也就是如何随氧势变化。

Fueki和Wagner^[23]使用了方程3.80的微分形式克服了这个困难, 该方程含有外界氧分压, 由于在金属—锈层界面处保持平衡时, p'_{O_2} 值保持不变, 因而该方程为

$$\frac{dk'}{d \ln p'_{O_2}} = \frac{Z_c}{4} D_M \quad (3.81)$$

因此, 如果在恒温下 k' 值为外界氧分压的函数, 那末 D_M 可以从 k' 对 $\ln p'_{O_2}$ 曲线的斜率获得。Fueki和Wagner^[23]由此得出结论: 在这种情况下, 镍在NiO中的扩散系数是氧分压的函数。结果指明, 在1000°C时, D_{Ni} 与 $p'_{O_2}^{1/6}$ 成正比, 在1300°C时 D_{Ni} 与 $p'_{O_2}^{1/4}$ 成正比, 在1400°C与 $p'_{O_2}^{1/5}$ 成正比。这表明, 在1000°C时双电荷空位占优势; 在1300°C时, 由于较高温度条件下中性空位的存在, 所以单电荷占优势。

由于缺陷结构已知, 而且钴的自扩散系数已为Carter和Richardson^[24]以及Chen等^[25]用示踪技术准确地测得, Mrowec和Przybylski把这种方法用于钴—氧系。

在氧压为0.1~1Pa(10^{-6} ~1atm)范围内, 温度为900和1300°C之间做钴圆盘氧化试验^[21]。试验结果按3.81式绘成 k' - $\log p_{O_2}$ 的曲线, k' 随氧分压而变化。利用曲线的斜率 $dk'/d \log p_{O_2}$ 可以得到 D_{Co} 值, 这给瓦格纳分析的抛物线氧化理论提供了一个令人信服的有力证据。其数据如下。

示踪结果:

$$D_{Co} = 0.0052 \exp(-19200/T) \text{ cm}^2/\text{s} [24]$$

$$D_{Co} = 0.0050 \exp(-19400/T) \text{ cm}^2/\text{s} [25]$$

氧化测量结果:

$$D_{\text{Co}} = 0.0050 \exp(-19100/T) \text{ cm}^2/\text{s} [22]$$

通过研究氧化速率随氧分压和温度的变化可以深入地了解氧化反应得以进行下去的迁移机理。氧化的绝对速率对比较几种金属的氧化动力学是有用的, 实验的某些结果见图3.13。由图可以看出, 大多数情况下, 在具有最高缺陷浓度的氧化物系中获得的氧化速率最高。很清楚, 在研制抗氧化合金时, 目的是求得一种缓慢长大的氧化物为锈层的合金成分。通常促使形成 Al_2O_3 、 SiO_2 或 Cr_2O_3 等锈层, 但很少用(如果有的话)掺杂的方法, 因为这样是不可靠的。

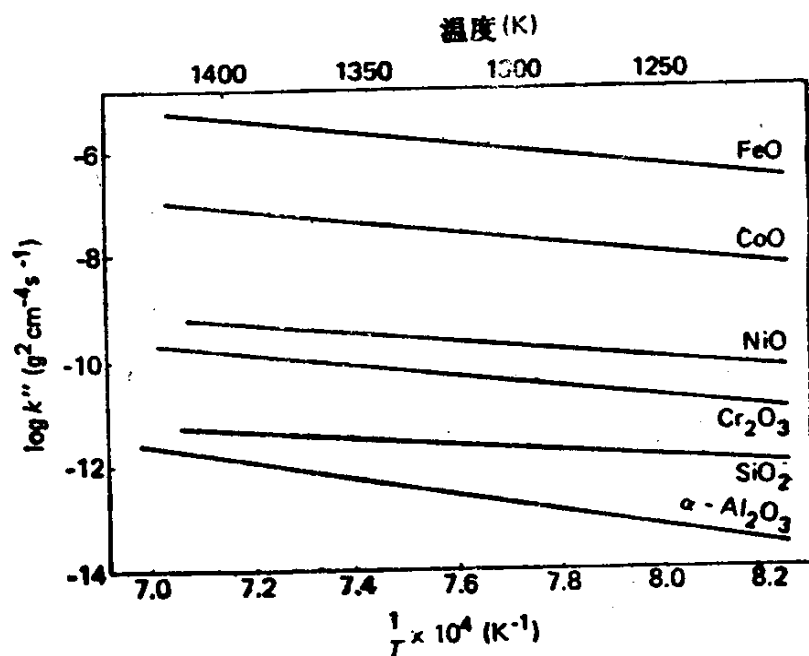


图 3.13 几种氧化物长大的抛物线速率常数的数量级关系

3.8 线性速率规律

在一定条件下, 金属以不变的速率进行氧化, 也就是说, 金属的氧化服从线性速率规律即

$$x = k_l t \quad (3.82)$$

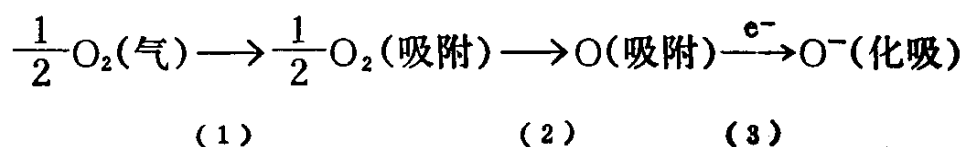
式中 x 为锈层厚度, k_l 为线性速率常数, k_l 的单位取决于测定反应所使用的方法。按方程3.82测得氧化物锈层厚度时, k_l 单位为

cm/s; 如果测量质量的增加, 那末线性速率常数单位应为g/cm²·s; 其它依此类推。

线性速率规律常常在相界过程是反应的速率控制步骤的条件下观察到, 尽管在氧化机理中, 其它步骤也可导致同样结果。

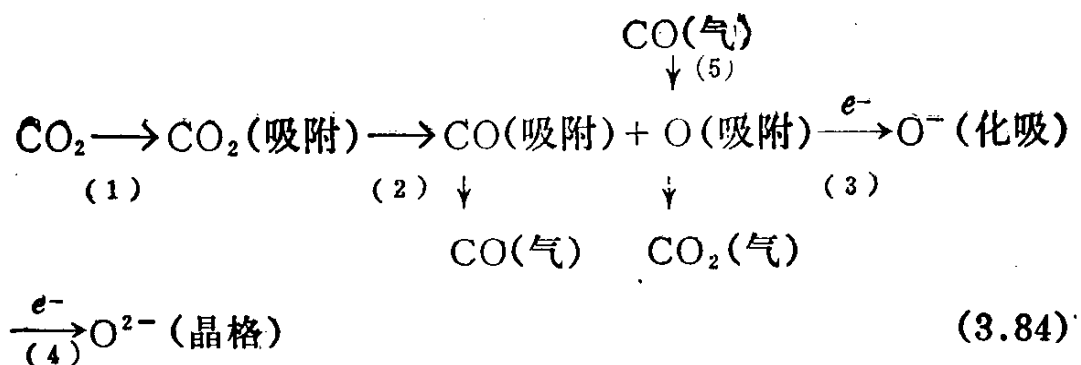
原则上讲, 在锈层很薄时, 也就是说, 在过程的开始阶段, 通过锈层的扩散不是速率控制步骤。在这种情况下, 不能设想在金属一氧化物和氧化物一气相界面上处于热力学平衡状态, 当然可能并不知道在金属一锈层界面上反应是否起着速率控制作用。所以, 可以设想, 在金属一锈层界面上发生的反应是很快的, 也就是说, 在阳离子导体的情况下, 金属电离, 或者在阴离子情况下的金属电离及氧化物形成是很快的。一般来说, 为了解释线性速率规律, 应将注意力转向锈层一气相界面上发生的过程。

在锈层一气相界面上, 过程可以分成几个步骤。反应物气体分子必须接近锈层表面并吸附在表面上, 吸附的分子再分解成吸附原子, 最后原子氧从氧化物晶格吸引电子开始变为化学吸附的氧并且最终结合到晶格中去。电子从锈层中被吸出去之后, 在氧化物锈层一气相界面上引起了电子缺陷浓度的变化。这个过程可用下式表示:



方程3.83中氧分子是气相中活泼的氧化物质。除氧分压很低的情况以外, 诸如在大气中发生的反应不会导致线性速率动力学。因此, 可以假定在氧化物表面上发生的反应中, 第2、3和4步是快速反应。

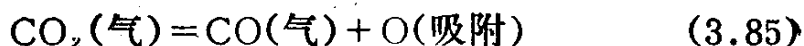
可是, 如果氧化介质是CO-CO₂混合气体, 那末很容易观察到线性速率动力学。在这种情况下, 表面反应可表示为



最初, CO_2 吸附在氧化物表面上并且在这里分解成吸附的 CO 和 O 。然后吸附的氧通过方程 3.83 所给出的电离阶段。两个另外的过程则是吸附的一氧化碳解吸以及可能通过和来自气相的一氧化碳分子反应放出吸附的氧。前面曾假定方程 3.83 的步骤 3 和 4 是快速反应, 由于大气含 CO_2 浓度很高, 锈层表面与 CO_2 的碰撞率很高。步骤 2 最可能是速率控制步骤 (在这一步, 氧化物锈层表面上吸附的二氧化碳分解成吸附的一氧化碳和氧原子)。

Haufler 和 Pfeiffer^[26] 研究过在 $900 \sim 1000^\circ\text{C}$ 条件下, 铁在 $\text{CO}-\text{CO}_2$ 混合气体中的氧化, 发现在气体总压力为 10^5 Pa (1 atm) 时, 氧化速率不变并且和 $(p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}})^{2/3}$ 成正比, 即与 $p_{\text{O}_2}^{1/3}$ 成正比。他们认为, 这表明氧的化学吸附是速率控制步骤。

Pettit 等^[27] 更详细地研究了某些反应, 他们假定, 速率控制步骤是 CO_2 按下式分解成 CO 和吸附的氧



如果这个假定是正确的, 那末单位面积上反应速率 \dot{n}/A 可用下式给出:

$$\frac{\dot{n}}{A} = k'_{p_{\text{CO}_2}} - k''_{p_{\text{CO}}} \quad (3.86)$$

式中 k' 和 k'' 分别是取决于正向和逆向反应速率的常数。至少, 在反应的开始阶段, 锈层在很大程度上是与铁基体平衡的, 在氧化物中锈层一气相界面上缺陷浓度不会发生显著的变化, 所以, 它在式 3.86 中不起重要作用。

如果气体具有与铁和郁氏体相平衡的成分, 那末反应速率将为零, 即 $\dot{n}/A = 0$ 。

所以

$$\frac{k''}{k'} = \frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}} K \quad (3.87)$$

因此，在 CO_2/CO 值大于平衡条件给出的值时，从方程3.86和3.87可得反应速率为

$$\frac{\dot{n}}{A} = k' (p_{\text{CO}_2} - K p_{\text{CO}}) \quad (3.88)$$

气体分压可以写成与其相应的摩尔分数 N_{CO_2} 和 N_{CO} 以及总压力 P 的形式：

$$p_{\text{CO}_2} = P N_{\text{CO}_2} \quad (3.89)$$

$$p_{\text{CO}} = P N_{\text{CO}} = P (1 - N_{\text{CO}_2}) \quad (3.90)$$

将方程3.89和3.90代入3.88可得

$$\frac{\dot{n}}{A} = k' P [(1 + K) N_{\text{CO}_2} - K]$$

整理后可得

$$\frac{\dot{n}}{A} = k' P (1 + K) [N_{\text{CO}_2} - N_{\text{CO}_2}(\text{平衡})] \quad (3.91)$$

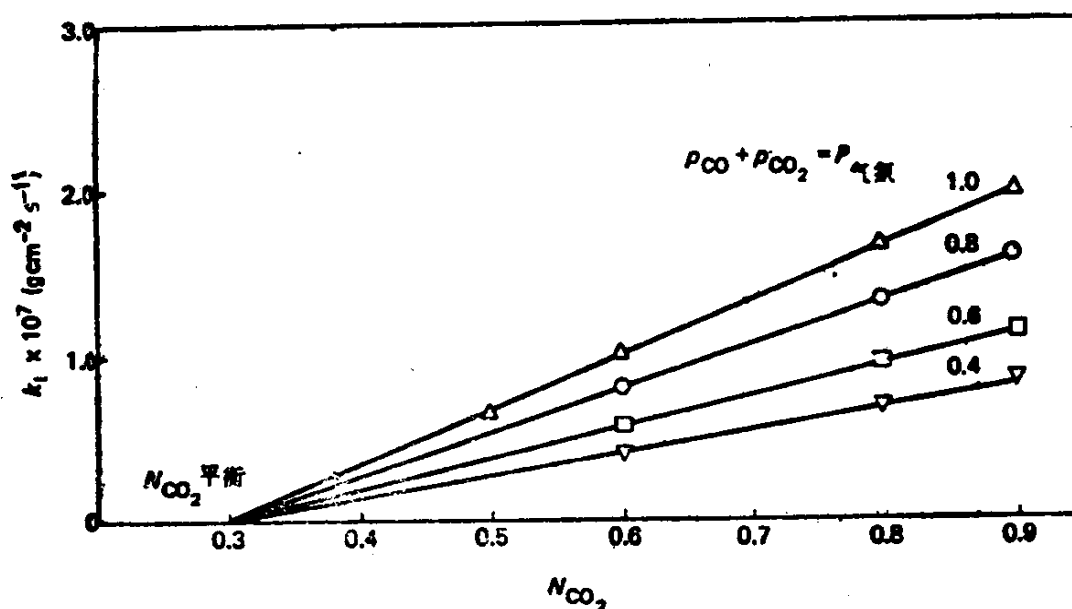


图 3.14 在 $\text{CO}-\text{CO}_2$ 气氛中，铁氧化速率随 CO_2 摩尔分数的变化，引自Pettit等^[37]

式中 N_{CO_2} (平衡) 是与铁和郁氏体处于平衡状态的 CO_2 -CO 混合物中 CO_2 的摩尔分数。根据方程 3.91 在给定温度下的氧化速率与气相中 CO_2 的摩尔分数以及气体总压力两者成正比。

如图 3.14 所示, 925°C 的实验结果表明, 在上述条件下, 反应速率控制步骤是二氧化碳分解成一氧化碳和吸附的氧。

3.8.1 稀薄气氛

金属在稀薄气氛下反应, 或者把活泼气体用惰性气体或不反应气体稀释, 都可以观察到反应速率不变的规律。

金属在部分真空条件下进行热处理是这种情况的一个最好例子, 这时气氛是由低压氮和氧分子组成, 这里速率控制步骤很可能是氧分子在样品表面碰撞的速率。这一速率可利用由气体动力学导出的赫兹-努森-朗缪尔方程来计算

$$j_{\text{O}_2} = \alpha \frac{p_{\text{O}_2}}{(2\pi M_{\text{O}_2} RT)^{\frac{1}{2}}} \quad (3.92)$$

式中 p_{O_2} ——在部分真空中的氧分压;

M_{O_2} ——氧的相对分子量;

R ——气体常数;

T ——绝对温度;

α ——粘滞系数。

当碰撞分子都吸附并参与反应, 则 α 达到最大值, 为 1。在方程 3.92 中, $\alpha=1$ 时, 就给出这个最大可能的反应速率。在使用方程 3.92 时, 必须使用相应的单位, 这些单位列入表 3.1。

表 3.1 方程 3.92 中所使用的单位

流 量 j_{O_2}	压 力 p_{O_2}	R	M_{O_2}
$\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$	atm	$\text{cc}\cdot\text{atm}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
$\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$	$\text{dyn}\cdot\text{cm}^{-2}$	$\text{erg}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
$\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$	$\text{N}\cdot\text{m}^{-2}$	$\text{N}\cdot\text{m}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$

利用方程 3.92 来计算 1000K 部分真空状态下氧分压为 0.1 Pa (10^{-6} atm) 时金属和氧的反应。最大可能的反应速率为 $j_{\text{O}_2} =$

$2.45 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 或者 $7.8 \times 10^{-6} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

按照方程3.92, 在一定氧分压下, 反应速率随温度而变化, 即

$$j_{\text{O}_2} = \text{常数} \cdot T^{-\frac{1}{2}} \quad (3.93)$$

3.8.2 稀释气体

当金属与一种用不活泼物质或惰性物质稀释的活泼物质组成的气氛反应时, 在与样品表面邻近的气体层中, 活性分子迅速贫化。尔后只有当活泼物质的分子能扩散穿过贫化的气体层到达金属表面, 反应才可以进行。当活泼物质在气氛中的浓度很低时, 这个步骤就可能变为速率控制步骤。紧靠金属表面的贫化的气体层可认为厚度是 δ 的一个边界层。如果在金属表面和在气体内部活泼物质浓度分别用其分压 p_i^* 和 p_i' 表示, 那末扩散穿过边界层的活泼物质 i 的反应速率可以写成

$$j_i = -D \frac{p_i' - p_i^*}{\delta} \quad (3.94)$$

在这种情况下, j_i 代表了可以观察到的最大可能反应速率。在大多数情况下, 至少在反应的开始阶段, p_i^* 值很低, 可以忽略, 于是

$$j_i \approx -D \frac{p_i'}{\delta} \quad (3.95)$$

也就是说, 反应速率与整个气氛中的活泼物质分压 p_i' 成正比。反应速率对温度的敏感性只是由于 D_i 和 δ (在较小程度上) 随温度而变化的结果。

由此, 可通过反应速率对气流速度的敏感性最可靠地识别反应速率控制步骤。如果气体流速增加, 那末相应地, 边界层厚度减少, 反应速率按3.94增加。

因此, 很重要的一点是要注意, 吸附物质的浓度, 因而包括吸附物的表面反应速率也随气相中活泼物质的分压而变化。那末, 为了识别作为速率不变的控制过程的边界层迁移, 必须建立反应速率对活泼物质分压和气流速率敏感性的概念。

3.9 从线性规律到抛物线规律的转变

如前所述, 在薄锈层时常观察到速率不变动力学。很明显, 这是一个相对的术语, 它代表反应的开始阶段, 而反应本身根据发生的条件可进行较长或较短的时间。

最初, 当锈层形成并且很薄时, 穿过锈层的扩散将是迅速的, 足以及在锈层一气相界面上与金属建立起实际的平衡。换言之, 通过金属向锈层内的迅速扩散, 在锈层一气相界面上, 金属活度将保持较高的值, 最初接近于1。在这种条件下, 反应速率很可能由上述步骤控制。当反应以不变的速度进行时, 锈层变厚, 同时通过锈层的离子通量必须等于表面反应的速度。当锈层再变厚时, 为了保持这个不变的通量, 金属在锈层一气相界面上的活度必然下降。最终将接近与气氛的平衡值。由于金属活度不能低于这个值, 进一步增加锈层厚度结果必然引起穿过锈层的金属活度梯度降低。从而降低离子通量和反应速率。这时, 穿过锈层的离子迁移变为速率控制过程, 并且按照抛物线速率规律, 反应速率随时间而减小。

3.10 对数速率规律

当金属在一定条件下氧化时, 一般是在温度低于约400℃的低温下, 氧化物形成初期(厚度小于1000 Å)特点是开头反应迅速, 然后反应速率降到很低。已经发现, 这种氧化所遵守的规律可用对数表达, 如

$$x = k_{10g} \log(t + t_0) + A \quad (\text{正对数规律}) \quad (3.96)$$

和

$$1/x = B - k_{11} \log t \quad (\text{倒对数规律}) \quad (3.97)$$

式中 A 、 B 、 t_0 、 k_{10g} 和 k_{11} 在恒温下均为常数。

关于这种类型的规律已有几种解释, 其中Kofstad^[28]和Hauffe^[29]的详尽描述与总结值得参考。这种现象基本上是一种发生在低温下的现象。这里给出低温现象各种解释的定性说明,

而氧化反应的这一阶段通常发生在研究高温形成厚氧化物层时的加热阶段。

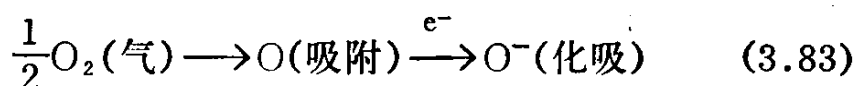
对于对数规律的解释是以活泼物质的吸附为根据的。电场效应穿过氧化物层，建立起电子通过薄锈层的量子力学隧道。结果使低阻力扩散通道逐渐堵塞，破坏了在氧化物层中的非等温条件并阻止了形核和长大过程。Kofstad^[28]给出了这些理论的简明总结。

有两件事情应该记住。第一，要获得关于初始氧化物层形成的反应速率的准确和可靠的测量是有困难的，尽管如此，最近用现代高真空技术可用通入反应气体之前达到热平衡的方法，准确测得开始的时间。第二，考虑很薄的膜时，在任何评价缺陷浓度和浓度梯度的热力学方法中必须包括表面能或界面能，可能并不知道在膜中的化学成分与理想配比的偏差，同样，膜的物理性能也与本体材料明显不同。由于这些问题，在金属氧化领域中，对对数速率行为认识得最少。

在氧化膜形成的初期，假定吸附是速率控制过程。当一个清洁表面暴露在氧化性气氛中，撞击表面的每一个分子都可能弹回或者吸附。在恒温和氧分压不变时，在金属表面上保持吸附状态的分子分数 α 应为常数。因此，可以预期，在上述条件下反应速率为常数。然而，在这部分表面上覆盖一个单分子层或者氧化物核之后， α 值就显著降低。那末，随着吸附或氧化物形核过程的继续，可以预料，反应速率将相应降低，直到氧化物完全覆盖表面为止。这时会观察到更低的氧化速率。

Bénard及其合作者^[30]研究了形核和吸附的初始阶段。他令人信服地证明了，氧化物的初始形核发生在金属表面不连续的位置上。继之，这些氧化物岛在金属表面上迅速长大，直到最终完全覆盖金属表面。而且证明了吸附阶段开始于氧分压显著低于氧化物分解压时。

当氧化性气体化学吸附在在金属表面上不断长大的氧化物表面时，它从氧化物晶格中俘获或吸取电子



反应的结果是在p-型氧化物表面上造成更多的电子空穴或者在n-型氧化物表面上减少过剩的电子。由于在大约100 Å的深度上存在一个称为空间电荷的电场，电子从这一深度被吸取出来。Cabrera和Mott^[31]利用这一概念来解释，形成严格理想配比氧化物薄膜时所表现的倒对数规律。由于在低温下，缺陷浓度低，从而离子迁移率（假定电子迁移率比离子大）也低。借助量子力学隧道电子从金属穿过氧化物层到达吸附氧，从而由化学吸附建立起电场，该电场作用到运动的离子物质上，并增加其迁移率。很明显，因为假定金属和吸附氧物质之间的电位差是常数，所以氧化物层越薄，其电场愈强，并且离子扩散愈快。当膜变厚时，电场强度减弱，反应速率下降。当氧化物层的厚度超过约100 Å时，电子不易从金属穿越氧化物隧道，全部电位差将不再起作用。这样最后会观察到很低的反应速率。

Young等人^[32]报道了铜在70℃时的倒对数规律，Hart^[33]报道了铝在20℃，而Roberts^[34]报道了铁在120℃以下时的倒对数规律。

Mott^[35]对正对数规律提出一种解释，最近Hauffe和Ilschner^[36]进行了修正，他们认为，初始的快速反应速率是由于电子穿过薄氧化物层的量子力学隧道。虽然在低温时，氧化物中的电子通常是不迁移的，但在金属薄氧化物层电导率却出人意外地比本体材料高得多。因此，如果电子的迁移是速率控制步骤，在初始阶段，当膜很薄时，反应速率应该惊人地高。当膜变厚时，最终会超过使电子隧道有效的最大厚度，则观察到的反应速率明显下降。

对于对数规律的另一个解释放弃了关于穿过氧化物层均匀迁移的性质，而代之以存在一个离子迅速迁移的通道的假设。例如离子沿着晶界或者位错通道，或沿微孔表面迁移。当膜继续长大时，这些通道逐渐堵塞，这个过程可以通过再结晶和晶粒长大，或氧化物中应力增加而引起微孔阻塞、或者这几个过程联合

作用。在氧化物中微孔可能起到空位阱的作用，它们长大成为孔穴，大到实际上是以妨碍离子迁移的程度。这种作用减小了离子可以迁移的致密氧化物的横截面积。具有低离子传导率的合金氧化物第二相的形成也可对离子迁移产生同样的阻力。这些主要理论曾受到Evans^[37]及其合作者的重视。

鉴于存在着多种解释，很明显，充分研究和判断每种观点的优劣，而不是只凭简单的动力学做出结论，这实际上是明智的。

本书对有关金属高温氧化的瓦格纳理论介绍力求接近原著。在这一理论中做出的假设之一就是，所研究的氧化物层厚度大于上述空间电荷发生作用的范围。Fromhold^[38,39,40]最近研究了在锈层一气相和金属—锈层界面上存在的空间电荷的作用。其结果表明，在5000~10000Å范围内，空间电荷的存在会引起速率常数随锈层厚度变化。由于通常碰到的氧化物锈层都比这个厚度大，本书没有进一步研究这一结论。

3.10.1 抛物线速率常数之间的关系

在上面的处理中，抛物线速率常数是从与作为反应参数的氧化物厚度测量有关的单位导出的。如前所述，根据选择反应参数的不同，可以有下面几种反应方法，每一种方法都导出其特有的抛物线速率常数，Wagner所使用的不同反应速率常数符号表示如下：

(1) 测量锈层厚度 (x)

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k}{x} \quad \text{即} \quad x^2 = 2k't \quad (3.98)$$

k' 是“实际锈蚀常数”或“氧化常数”，其单位为 $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 。

(2) 测量样品增重 (m)

抛物线速率常数定义为

$$\left(\frac{m}{A}\right)^2 = k''t \quad (3.99)$$

式中 A 是发生反应的面积。

k'' 也被称为“实际锈蚀常数”或“氧化常数”，其单位为 $\text{g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

(3) 测量金属表面位移 (l)

测量被消耗的金属厚度, 从而导出 k_c 定义式

$$l^2 = 2k_c t \quad (3.100)$$

k_c 称为“腐蚀常数”, 其单位为 $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 。

(4) 测量单位厚度锈层生长率

相应的速率常数定义为单位面积上增长率, 可表示为单位厚度锈层上每秒当量数, 即

$$k = \frac{x}{A} \frac{d\bar{n}}{dt} \quad (3.101)$$

式中 \bar{n} ——厚度为 x 的氧化物层的当量数。

k ——“理论锈蚀常数”, 其单位为当量数 $\cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。有时也称之为理论速率常数, 并表示为 k_r 。

显而易见, 有这么多不同方法和不同符号来表示抛物线速率常数, 可能会产生混乱。因此当评价定量数据时, 必须很小心地核对速率常数的类别。

因为各类速率常数都代表着同一个过程, 所以可以很容易地把一类速率常数换算成另一类, 这种换算关系示于表3.2。

表 3.2 各类抛物线速率常数之间的关系

B	A	k' $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	k'' $\text{g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$	k_c $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	k $\text{eq} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
k' $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$		1	$2[M_X / \bar{V} Z_X]^2$	$[\bar{V}_M / \bar{V}]^2$	$1/\bar{V}$
k'' $\text{g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$		$\frac{1}{2}[\bar{V} Z_X]^2 / M_X^2$	1	$\frac{1}{2}[\bar{V} Z_X / M_X]^2$	$\bar{V} / 2[Z_X / M_X]^2$
k_c $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$		$[\bar{V} / \bar{V}_M]^2$	$2[M_X / \bar{V}_M Z_X]^2$	1	\bar{V} / \bar{V}_M^2
k $\text{eq} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$		\bar{V}	$2/\bar{V}[M_X / Z_X]^2$	\bar{V}_M^2 / \bar{V}	1

注: 相关系数 F 由下式给出: $A = FB$

表中 A 为水平系数, B 为垂直系数。表中符号的含义如下:

\bar{V} ——锈层的体积当量数;

\bar{V}_M ——金属的体积当量数;

M_x ——有关的非金属X（氧、硫等）的原子量；

Z_x ——X的原子价。

参 考 文 献

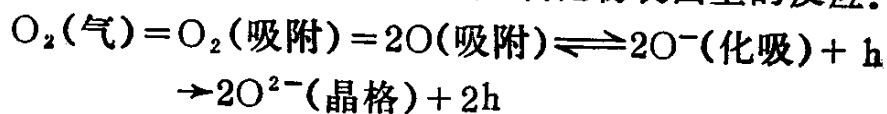
- [1] Kröger, F. O., *The Chemistry of Imperfect Crystals*, North Holland Publishing Co., Amsterdam, 1964
- [2] Kofstad, P., *Nonstoichiometry, Diffusion, and Electrical Conductivity in Binary Metal Oxides*, Wiley, New York, 1972
- [3] von Baumbach, H. H. and Wagner, C., *Z. phys. Chem.*, **22**, 199, 1933
- [4] Mohanty, G. P. and Azaroff, L. V., *J. Chem. Phys.*, **35**, 1268, 1961
- [5] Thomas, D. G., *J. Phys. Chem. Solids*, **3**, 229, 1957
- [6] Scharowsky, E., *Z. Physik*, **135**, 318, 1953
- [7] Hoffmann, J. W. and Lauder, I., *Trans. Farad. Soc.*, **66**, 2346, 1970
- [8] Bransky, I. and Tallan, N. M., *J. Chem. Phys.*, **49**, 1243, 1968
- [9] Eror, N. G. and Wagner, J. B., *J. Phys. Stat. Sol.*, **35**, 641, 1969
- [10] Mitoff, S. P., *J. Phys. Chem.*, **35**, 882, 1961
- [11] Meier, G. H. and Rapp, R. A., *Z. phys. Chem. N. F.*, **74**, 168, 1971
- [12] Koel, G. J. and Gellings, P. J., *Oxid. Metals*, **5**, 185, 1972
- [13] Pope, M. C. and Birks, N., *Corros. Sci.*, **17**, 747, 1977
- [14] Wagner, C., *Z. phys. Chem.*, **21**, 25, 1933
- [15] Fisher, B. and Tannhauser, D. S., *J. Chem. Phys.*, **44**, 1663, 1966
- [16] Eror, N. G. and Wagner, J. B., *J. Phys. Chem. Solids*, **29**, 1597, 1958
- [17] Carter, R. E. and Richardson, F. D., *TAIME*, **203**, 336, 1955
- [18] Bridges, D. W., Baur, J. P. and Fassell, W. M., *J. Electrochem. Soc.*, **103**, 619, 1956
- [19] Mrowec, S. and Stoklosa, A., *Oxid. Metals*, **3**, 291, 1971
- [20] Mrowec, S., Stoklosa, A. and Godlewski, K., *Crystal Lattice Defects*, **5**, 239, 1974
- [21] Mrowec, S. and Przybylski, K., *Oxid. Metals*, **11**, 365, 1977
- [22] Mrowec, S. and Przybylski, K., *Oxid. Metals*, **11**, 383, 1977
- [23] Fueki, K. and Wagner, J. B., *J. Electrochem. Soc.*, **112**, 384, 1965
- [24] Carter, R. E. and Richardson, F. D., *J. Metals*, **6**, 1244, 1954

- [25] Chen, W.K., Peterson, N.L. and Reeves, W.T., *Phys. Rev.*, **186**, 887, 1969
- [26] Hauffe, K. and Pfeiffer, H., *Z. Elektrochem.*, **56**, 390, 1952 ,
- [27] Pettit, F.S., Yinger, R. and Wagner, J.B., *Acta Met.*, **8**, 617, 1960
- [28] Kofstad, P., *High Temperature Oxidation of Metals*, Wiley, New York, 1966
- [29] Hauffe, K., *Oxidation of Metals*, Plenum Press, New York, 1965
- [30] Bènard, J., *Oxydation des Métaux*, Gautier-Villars, Paris, 1962
- [31] Cabrera, N. and Mott, N.F., *Rept. Progr. Phys.*, **12**, 163, 1948
- [32] Young, F.W., Cathcart, J.V. and Gwathmey, A.T., *Acta Met.*, **4**, 145, 1956
- [33] Hart, R.K., *Proc. Roy. Soc.*, **236A**, 68, 1956
- [34] Roberts, M.W., *Trans. Farad. Soc.*, **57**, 99, 1961
- [35] Mott, N.F., *Trans. Farad. Soc.*, **36**, 472, 194)
- [36] Hauffe, K. and Ilschner, B., *Z. Elektrochem.*, **58**, 382, 1954
- [37] Evans, U.R., *The Corrosion and Oxidation of Metals*, Edward Arnold, London, 1960
- [38] Fromhold, A.T., *J. Phys. Chem. Solids*, **33**, 95, 1972
- [39] Fromhold, A.T. and Cook, E.L., *Phys. Rev.*, **175**, 877, 1968
- [40] Fromhold, A.T., *J. Phys. Soc. Japan*, **48**, 2022, 1980

第四章 纯金属的氧化

4.1 引言

因为难于找到一个完全符合简单的速率控制模型的体系, 所以必须把下面的讨论理想化。相应地, 这使选择一个足以说明简单的速率控制过程的例子也是困难的。甚至象试样形状这样的因素也会影响到过程机理的细节, 从而影响试样的寿命。例如, 把金属暴露在高温氧化性气氛中, 由于形成的氧化物层很薄, 可以预料, 初始的反应速率极快。但是, 如果把抛物线速率规律外推到氧化物层为零时, 预测的速率是无穷大。很明显, 这是不可能的, 氧化的初始阶段一定是为不同于离子穿过薄氧化物层迁移的某种过程所控制, 例如, 气体分子在氧化物表面上的反应:



这个过程可以描述为氧的吸附、离解、化学吸附和离子化。如果这是一个速率控制过程, 它就会导致一个不变的反应速率。但是, 这类过程很快, 以致很难观测决定反应速率的氧化时间。实际上, 观察初期的反应是很困难的, 这是由于在大多数情况下, 在把试样加热到指定温度期间, 生成的氧化物层的厚度就足以大到使离子穿过锈层的扩散成为速率的控制步骤, 而速率是由在等温条件下开始监测的反应时间决定的。

在特殊条件下, 可以观察初始阶段的表面过程控制步骤, 这一点已有Pettit、Yinger 和Wagner (如前所述)的例子。Wagner选择了一个表面反应过程很慢的气体体系。另一个办法也许是可行的, 即在惰性气氛或真空中加热试样, 当达到等温条件时, 突然引入氧化性物质。但这种实验结果尚无报道。

金属的氧化一旦达到离子扩散是速率控制步骤时, 就将遵循

抛物线速率规律，而这种规律的持续时间取决于试样的几何形状和锈层的力学性能等因素。

试样的几何形状是重要的，因为当反应进行时，金属心部变得越来越小，而且金属—锈层界面面积也会越来越小。因而，当反应速率用单位面积上质量增加来表示时，如取金属表面初始面积为一个定值，则导致一个小的，但却是很明显的误差。在这方面，Romanski^[1]，Bruckmann^[2]以及Mrewec和Stoklosa^[3]提出了彻底的解决办法。他们指出，如果不对锈层—锈层界面减小做出修正，反应速率将明显低于根据抛物线规律所预料的值。

只要锈层和金属在锈层—金属界面上保持接触，上面的考虑就适用。可是，当氧化反应进行时，在氧化物内部产生应力，称之为生长应力。这类应力将在下一章详细讨论，在此仅根据需要做一个简要介绍。在阳离子迁移的系统中，金属原子以阳离子和电子的形式穿过锈层—金属界面向外扩散，由于锈层必须收缩，以便和金属保持接触，这样在锈层内就产生了生长应力。如果锈层不收缩，那末在锈层—金属界面上就会形成空隙，使锈层从金属上剥落。在一个二维的界面上，没有这种限制收缩的力，但是在边和角上，锈层不可能在两个或三个方向上收缩。在这些区域，锈层的几何形状是稳定的，就象在角区的纸板盒边不能弯曲一样从而抵制收缩。在这些几何形状稳定的区域，锈层必须蠕变，以保持和金属的接触，其变形速率取决于金属的氧化速率，即金属氧化迁移的速率。锈层和金属之间的粘着力是引起锈层蠕变并和金属保持接触的最大力。因而，在反应进行时，如果不是锈蚀速率很低或者锈层完全呈塑性，随反应的进行，锈层和金属之间就会失去接触。在任何情况下，包括边角条件下，随着锈层变厚，金属与锈层之间最终都会失去接触。圆柱形试样也会发生类似情形。

随着氧化的进行，在边、角部位金属和锈层失去接触时，随时间推移会扩展到面上。因此可供阳离子穿过的区域就会减少。这意味着，越过一个分离区，向锈层—气体界面供应的阳离子有

一个更长的扩散距离（见图4.1），因此反应速率下降。这就使反应速率低于根据原有金属表面面积计算出的值。

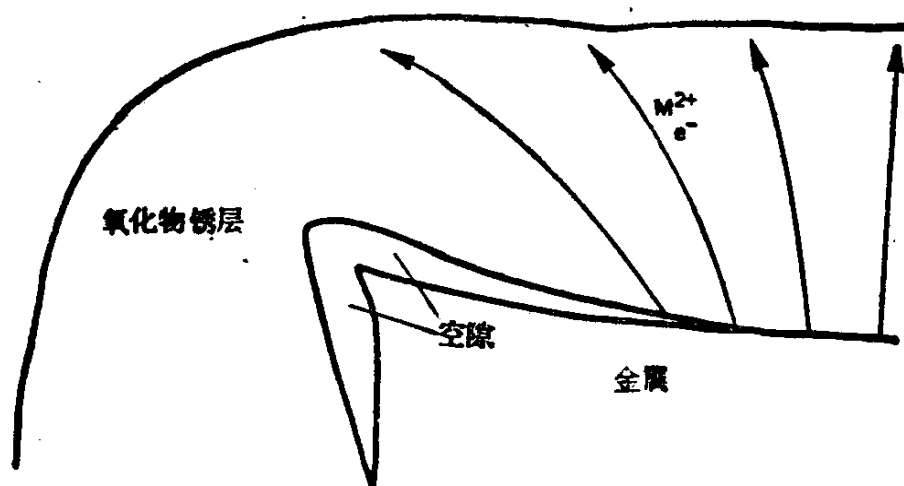


图 4.1 当在边角处金属—锈层分离时，向锈层—气体界面供给的阳离子扩散距离更长了（示意图）

当金属和锈层之间进一步失去接触时，就在金属和外部致密层之间形成一个多孔的锈层区。其形成机制很简单，如图4.2所示，可概括如下。当发生锈层分离时，锈层内表面的金属活度高，所以阳离子仍继续向外迁移。可是这样又会引起金属活度下

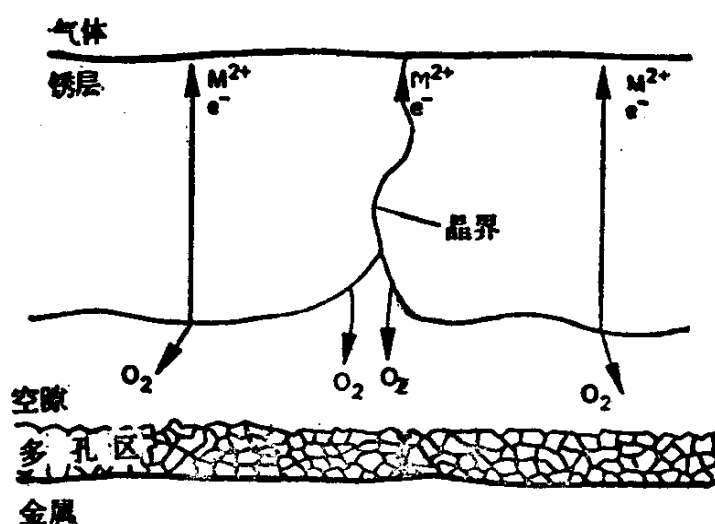


图 4.2 由于锈层—金属分离形成多孔区机制。注意在氧化物锈层晶界处的锈层比晶粒表面处更容易分离

降及氧活度相应升高。随着氧活度的升高，与锈层内表面维持局部平衡的氧分压也升高，氧“蒸发”到微孔中去，穿过微孔扩散，并在金属表面形成氧化物。通过这种方式，在紧靠金属—锈层界面处形成疏松多孔层，同时保持阳离子向外扩散。在晶界处氧化物层比晶粒表面分离得更快。

上述讨论表明，锈层的物理特性和锈层—金属界面的形状能显著影响表观动力学行为和表观速率。应该强调指出小心地进行金相和其它检验是对已经观察到的动力学规律做出评价和正确解释的基础。这些因素还表明，试样尺寸可以影响动力学的路径。因此，从小试样的结果用外推的方法来预测大的或不同几何形状的构件，是不太容易的或者是根本不可能的。上述观点还将在下面的纯金属选择性氧化部分加以阐述。

4.2 形成单一锈层的体系

4.2.1 镍的氧化

鉴于镍在常温和常压下只形成一种氧化物NiO，它是研究氧化反应的理想金属。NiO是一种阳离子不足的 p -型半导体。因此可以预料，镍的氧化过程具有这样的简单机理：阳离子和电子向外迁移并形成一个单相锈层。

早期在700~1300°C测量表明，镍氧化的抛物线速率常数变化极大，其变化范围大于4个数量级^[4~6]。后来使用纯度大大提高的镍进行试验表明^[7~8]，含大约0.002%杂质的镍，其抛物线速率常数比早期使用的不太纯的镍要低，并有很好的再现性。由于发现镍中的杂质元素主要是二价或三价的，当这些杂质在氧化物中溶解时，或者对NiO中阳离子迁移没有影响，或者使其增加。因此，不纯的镍通常比纯镍更快地氧化，这是可以理解的。不论杂质含量如何，过程的激活能均保持不变，这表明速率控制步骤不变。而且还发现，锈层形貌很明显地随着金属的纯度而变化。在1000°C所获得的结果^[9]对此提供了极好的证明。

使用高纯镍会形成一个致密，粘附力强、单一的NiO锈层。

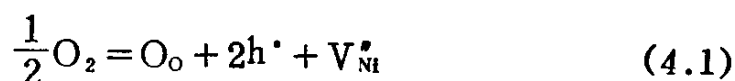
在反应之前放置在金属表面的铂标记后来在金属—锈层界面上被找到。这强有力地证明了，锈层完全是通过阳离子和电子向外迁移形成的。

早期使用含低杂质浓度（0.1%）的镍所做的工作表明，形成一个根本不同的锈层。在这种情况下，锈层由两层组成，它们都是NiO，但外层是致密的，内层是疏松的。此外，还发现在氧化后，铂标记刚好位于外部致密的NiO层和内部疏松的NiO层之间的界面上^[10~12]。

铂标记出现在致密锈层和疏松锈层的边界上，这一事实意味着，外层长大是通过阳离子向外迁移，而内部疏松层长大是通过氧向内迁移。为了解释上述锈层的形成，提出了这样一种机理^[10]：假定在氧化过程初期，由于氧化物缺乏足够的塑性，氧化物从金属上剥落，不纯镍具有较高的氧化速率就更加剧了这种状况。一旦锈层与金属失去接触，在内表面上氧的活度上升，锈层以相应的速度分离。氧穿过微孔和空隙迁移，并在金属表面上形成新的氧化镍。Birks和Rickert^[10]的工作表明，在这个机制中所可能涉及的氧分压足以说明观察到的反应速率。这个过程的图解与在图4.2中给出的一样。

此外，Mrowec和Werber^[13]认为，由于晶界处的氧化物分离比在晶面上来得快，因而可凭借晶界微裂纹贯穿外部致密层，所以，氧分子从气氛向内传输也起一定作用。

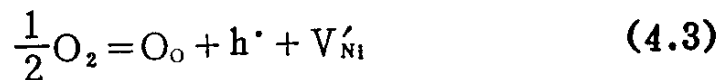
如前所述，NiO是一种p-型阳离子不足半导体，在氧化过程中，阳离子和电子会从锈层—金属界面向锈层—气相界面迁移。与此相对应，有一个方向相反的阳离子空位和电子空穴缺陷流。所以，反应的驱动力由穿过锈层的阳离子空位的浓度梯度给出。镍空位的形成遵照下式：



由此可得

$$C_{V_{Ni}}^{\cdot} = \text{常数} \cdot p_{O_2}^{1/2} \quad (4.2)$$

如果反应中，相应的 V'_{Ni} 占优势，那末



由此得

$$C'_{V_{Ni}} = \text{常数} \cdot p_{O_2}^{1/4} \quad (4.4)$$

如图4.3所示，穿过锈层的阳离子空位浓度梯度对于气氛的氧分压是很敏感的。与此相应，可以预料氧化速率常数随气相氧分压的增加而增加。

Fueki和Wagner^[14]在900~1400°C之间，氧分压从NiO的分解压到 10^5 Pa (1 atm) 的范围内进行镍的氧化试验，结果表明，获得的抛物线速率常数确实随着气氛的氧分压而变化。 n 值从在1000°C时的小于6变化到1400°C时的3.5。他们还测定了镍离子在氧化镍中的自扩散系数，其为氧分压的函数。在低氧压范围，自扩散系数值与氧分压无关，而在中等氧压范围内，其与 $p_{O_2}^{1/6 \sim 1/3.5}$ 成正比。

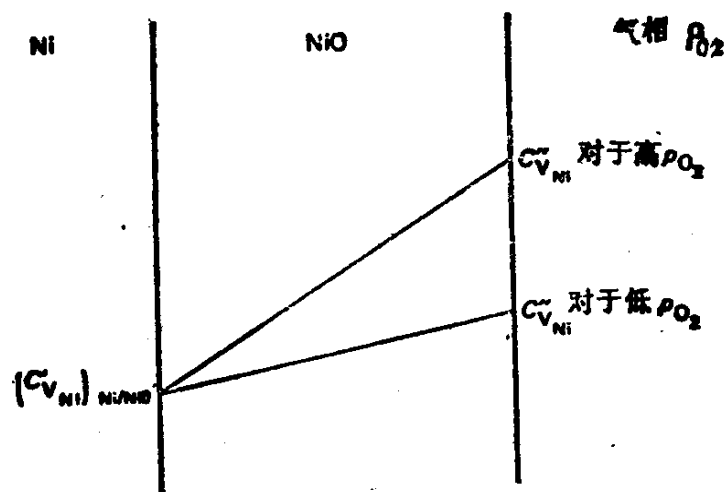


图 4.3 在氧分压高、低两种情况下，穿过NiO锈层的阳离子空位浓度的变化

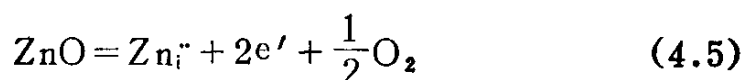
他们提出， n 值取6到3.5与上述方程4.1和4.2相对应的形成双电荷和单电荷空位相符合。然而，考虑到后来钴氧化提供的数

据, 也可能包括本征缺陷。

4.2.2 锌的氧化

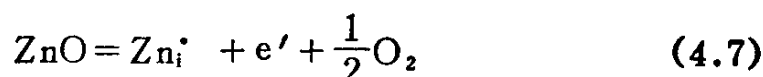
锌也只形成一种氧化物, ZnO , 因此, 可以预料, 纯锌氧化时, 形成单相的单层锈层。然而, ZnO 是一种 n -型阳离子过剩半导体, 即在导带内有间隙锌离子和电子。

按照对这类缺陷结构建立的平衡, 穿过锈层的间隙锌离子浓度梯度也取决于气氛的氧分压, 即二价间隙锌离子按下式形成:



$$C_{Zn_i^{2+}} = \text{常数} \cdot p_{O_2}^{-1/6} \quad (4.6)$$

而一价间隙离子按下式形成:



$$C_{Zn_i^{\cdot}} = \text{常数} \cdot p_{O_2}^{-1/4} \quad (4.8)$$

在两种情况下, 增加氧分压都使缺陷浓度下降。因此, 间隙锌离子浓度差可以表示为

$$\begin{aligned} C_{Zn_i^{2+}}^0 - C_{Zn_i^{2+}} &= \text{常数} \cdot [(p_{O_2}^0)^{-1/6} - (p_{O_2})^{-1/6}] \\ &= \text{常数}' \cdot \left[1 - \left(\frac{p_{O_2}}{p_{O_2}^0} \right)^{-1/6} \right] \end{aligned} \quad (4.9)$$

式中 $C_{Zn_i^{2+}}^0$ 表示在 $p_{O_2}^0$ 时的浓度, $p_{O_2}^0$ 为在锈层—金属界面上与 Zn 和 ZnO 相平衡的氧分压, $C_{Zn_i^{2+}}$ 和 p_{O_2} 表示在锈层—气相界面上的条件, n 为 6 或 4。在实际环境中, $p_{O_2} \gg p_{O_2}^0$, $\left(\frac{p_{O_2}}{p_{O_2}^0} \right)^{-1/n}$ 值远小

于 1。因而穿过锈层间隙锌离子的浓度梯度对于气氛中的氧分压是不敏感的。所以, 只要与 $Zn-ZnO$ 平衡值比较, 外部氧分压很高, 锌的氧化速率常数对外部氧分压也是不敏感的, 这种情况如图 4.4 所示。

Wagner 和 Grnnewald^[15] 在氧分压分别为 1 和 $22 \times 10^2 \text{ Pa}$

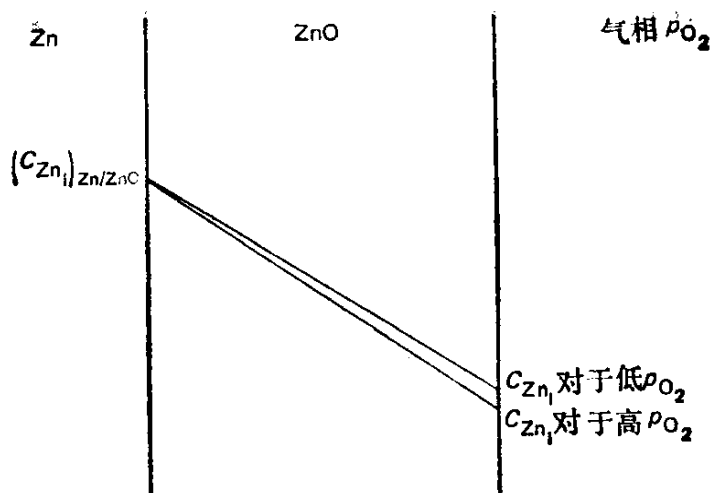


图4.4 对应高氧分压和低氧分压时，穿过ZnO锈层的单电荷和双电荷间隙锌离子浓度的变化

(0.022atm) 条件下，于390℃测得的抛物线速率常数分别为 7.2×10^{-9} 和 $7.5 \times 10^{-9} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{h}^{-1}$ ，表明在该温度下，锌的抛物线速率常数与氧分压无关。这些结果充分证明了从考虑ZnO缺陷结构所引出的结论。

4.3 形成复合锈层的体系

4.3.1 铁的氧化

当铁在高温下于空气中氧化时，就将生长成一种包含有FeO、Fe₃O₄和Fe₂O₃的锈层，这是形成多层锈层的一个很好的例子。由于铁的氧化对人类社会有重要意义，它已被广泛地加以研究，因此，有相当多的文献对此都有深刻的认识。

铁-氧系相图如图4.5所示，从图中可以清楚地看出，在570℃以下不形成郁氏体(FeO)，因此，铁在低于这一温度氧化时，预期将会形成一个含Fe₃O₄和Fe₂O₃的双层锈层，其中Fe₃O₄靠近金属。在570℃以上，氧化层的顺序将是FeO、Fe₃O₄，和Fe₂O₃，其中FeO靠近金属。

郁氏体相(FeO)是一种金属不足的p-型半导体，其化学式存

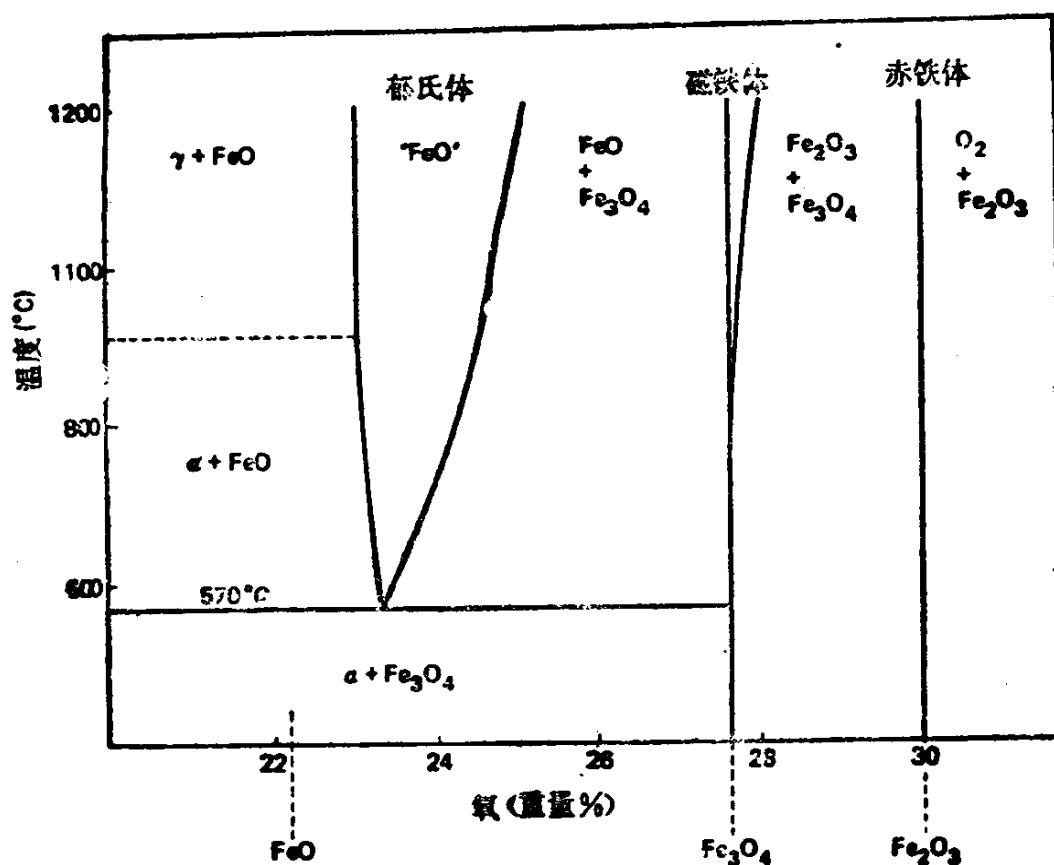


图 4.5 铁—氧相图

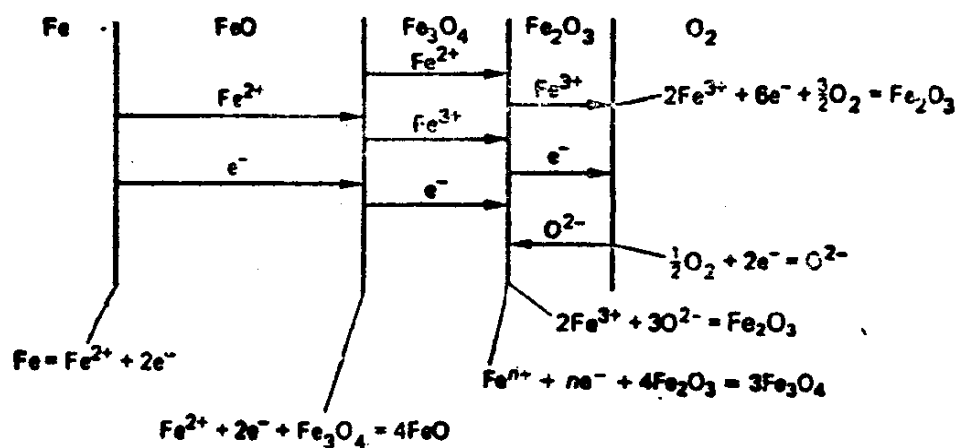


图 4.6 在570°C以上铁形成FeO、Fe₃O₄和Fe₂O₃三层锈层的氧化机理，用以说明扩散步骤和界面反应

在一个很宽的变化范围，根据Engell^[16]的报道，在1000°C时，从

$\text{Fe}_{0.95}\text{O}$ 到 $\text{Fe}_{0.88}\text{O}$ 。由于这样高的阳离子空位浓度，阳离子和电子的迁移率（借助空位和电子空穴）是极高的。

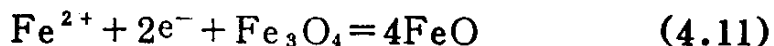
Fe_3O_4 相是一种反尖晶石结构，因此它含有占据八面体位置的二价离子 Fe^{2+} 和半个占据四面体位置的三价离子 Fe^{3+} 。在八面体和四面体位置处都存在缺陷，因而，铁离子可以通过这两个位置扩散。表现出一定程度的本征半导体性，并且必然使电子经过电子空穴向外扩散进入导带，就象过剩电子一样。除高温条件下以外，只发现化学计量有微小的变化。

三氧化二铁（ Fe_2O_3 ）有两种形态： $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 具有菱形六面体结构； $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 具有立方结构。但是，在 400°C 以上 Fe_3O_4 氧化形成 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ，因而只需考察这种结构^[17]。在菱形（六面）体晶体中，呈密排六方存在的氧离子和间隙位置的铁离子彼此组合。当存在这样一种结构时，可以预料，铁离子是易于迁移的。但有的关于 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的报道^[18]却表明，仅仅阴离子亚点阵是无序的，因此只能认为氧离子是易于迁移的。更多的近期研究结果则支持阳离子向外迁移，引起 Fe_2O_3 长大的观点。这方面仍需要精确研究和进一步澄清。

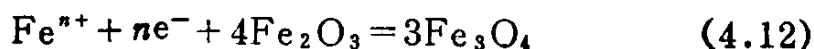
按照上述对铁的各种氧化物结构及扩散性能的认识，可以提出一个相当简明的机制来描述铁的氧化，如图4.6所示。在铁—郁氏体界面上，铁电离：



铁离子和电子分别经过铁空位和电子空穴穿过 FeO 层向外迁移。在郁氏体—四氧化三铁界面上，四氧化三铁为铁离子和电子还原：

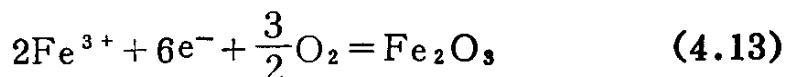


在这个反应中过剩的铁离子和电子分别经过四面体和八面体上的铁离子空位和电子空穴，继续向外穿过四氧化三铁层。在四氧化三铁—三氧化二铁界面上形成四氧化三铁：



对于 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} ， n 的值分别为2或3。

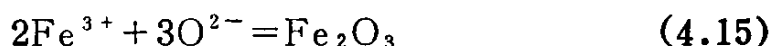
在三氧化二铁中，如果铁离子是迁移的，那末它将经过铁离子空位 V_{Fe}''' 和电子一起，通过该相向外迁移。在 Fe_2O_3 —气相界面上，按下式形成新的三氧化二铁：



在这个界面上，氧按下式电离：



在三氧化二铁层中，如果氧离子是迁移的，超过把三氧化二铁还原成四氧化三铁所需要的铁离子以及电子，就会和通过氧空位向内穿过 Fe_2O_3 层扩散进来的氧离子反应形成 Fe_2O_3 ：



相应的电子就会穿过 Fe_2O_3 向外迁移，在三氧化二铁—气相界面上，参与氧的离子化过程。

由于在郁氏体内，缺陷的迁移率更大，这一层与四氧化三铁和三氧化二铁比较，要厚得多。事实上，在 $1000^\circ C$ 时，它们的相对厚度粗略地可以认为是 $FeO:Fe_3O_4:Fe_2O_3 = 95:4:1$ 〔20〕。

在 $570^\circ C$ 以下不形成郁氏体，在锈层中只能看到四氧化三铁和三氧化二铁。在没有郁氏体的情况下，相应地氧化速率也低。

由于在 $570^\circ C$ 以上，铁的氧化速率极快，很快形成较厚的锈层，尽管 FeO 锈层有相当高的塑性，仍会失去与金属的粘附力，在靠近金属一侧形成一个疏松的 FeO 内层，其机制前面曾经讲过。伴随锈层迅速长大而产生的应力，无疑将导致较靠外的锈层产生物理缺陷，而使气体分子渗透，特别是属于 $CO-CO_2$ 和 H_2-H_2O 等氧化—还原体系的气体渗透，在锈层的形成中起作用。

由于在 $570^\circ C$ 以上形成的锈层主要是 FeO ，这一层的生长就控制着总的氧化速率。但是，在郁氏体—铁和郁氏体—磁铁体两个界面上的郁氏体中，氧浓度是受该处所达到的平衡条件制约的，所以对任意给定的温度，抛物线速率常数相对地不受外部氧分压的影响。从理论上讲，气相中氧分压的增加应当导致三氧化

二铁层相对厚度增加。但是，由于这一层只占锈层总厚度的1%，速率常数随氧分压的变化是难以测定的。

在570℃以下低氧分压气氛中，理由与此类似。在四氧化三铁—铁和四氧化三铁—三氧化二铁界面上，较低的缺陷浓度也是受那里达到的平衡条件制约的。

在570℃以上的郁氏体存在范围内，如果在低氧分压气氛中铁能够氧化并且在FeO—气相界面上达到平衡，那末本应观察到抛物线速率常数随氧分压的变化。可惜的是，实验要求的氧分压太低，在1000℃时为 10^{-7} Pa (10^{-12} atm)，这样的压力只能在氧化—还原系统中达到。Pettit, Yinger和Wagner用CO—CO₂系统，研究铁在这种条件下的氧化，发现反应速率受吸附锈层表面上CO₂的分解控制，这导致以前观察到的反应速率不变。所以，除非铁氧化只形成氧化亚铁，否则不可能观察到抛物线速率常数随氧分压的变化。

4.3.2 钴的氧化

钴形成两种氧化物：一种为NaCl结构的CoO；另一种为尖晶石结构的Co₃O₄。CoO是一种阳离子不足的p-型半导体，它可以通过阳离子空位和电子空穴产生阳离子和电子的迁移。除通常的偏离化学计量的杂质缺陷以外，在1050℃以上还存在本征弗伦克耳缺陷^[20]。可以预料，氧化速率常数随氧分压及温度的变化相当复杂。因此，确保在很宽的氧分压和温度范围内，获得氧化反应的准确数据是很重要的。

到1966年为止的有关金属高温氧化的数据都概括在现存的教科书中，其中特别是Kofstad^[21]和Mrowec和Werber^[13]的著作。

Mrowec和Przybylski^[22]仔细地研究了在940~1300℃之间，在 $0.658 \sim 658 \times 10^2$ Pa ($6.58 \times 10^{-4} \sim 0.658$ atm) 条件下，钴的氧化，他们对测量进行了如下的精心改进。

(1) 把金属的热膨胀考虑进去，当温度由室温增加到测量温度，金属膨胀可使面积增加约10%。

(2) 使用平面小样品 ($19\text{mm} \times 15\text{mm} \times 0.5\text{mm}$), 因而使由于反应进程中金属消耗所产生的表面积变化控制在约 3 % 范围内。

在全部研究的氧压和温度范围内, 氧化前在钴试样所做的铂标记, 在反应后均处于金属—锈层界面处, 这证明致密的 CoO 层是通过金属向外扩散形成的。

由于所用的氧压比 CoO 的分解压高几个数量级, 抛物线速率常数 k_p'' 随氧分压变化为

$$k_p'' = \text{常数} \cdot [p_{\text{O}_2}^{1/n} - (p_{\text{O}_2}^0)^{1/n}] \quad (4.16)$$

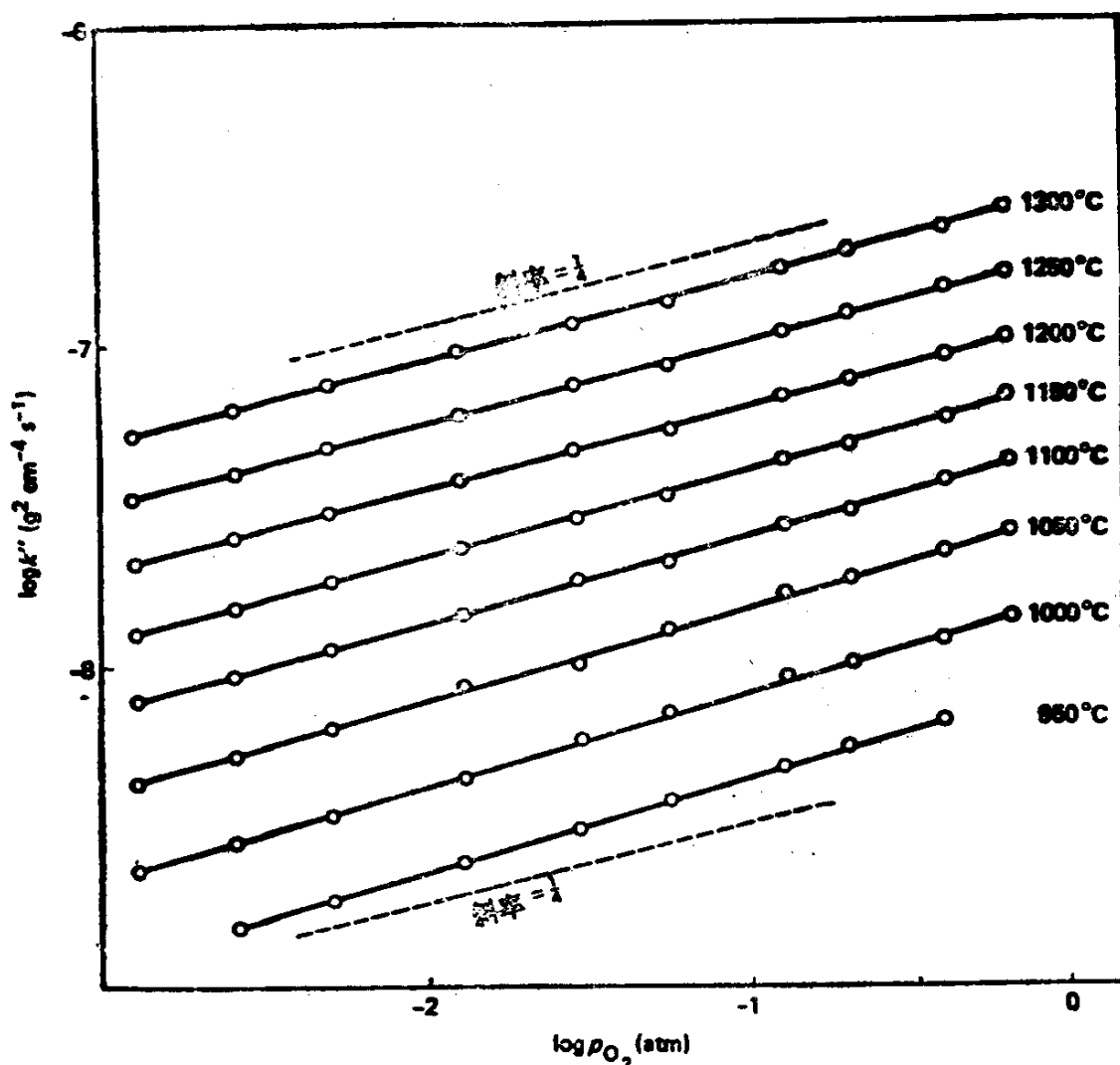


图 4.7 在各种氧分压和温度下, 钴氧化成 CoO 时的抛物线速率常数, 根据 Mrowec 和 Przybylski 的结果

可以写成

$$k_p'' = \text{常数} \cdot p_{\text{O}_2}^{1/n} \quad (4.17)$$

速率常数按阿伦尼乌斯方程随温度而变化, 因此, k_p'' 随氧分压和温度的变化可写成

$$k_p'' = \text{常数} \cdot p_{\text{O}_2}^{1/n} \exp(-Q/RT) \quad (4.18)$$

图4.7表示了依照Mrowec和Przybylski的实验结果画出的曲线。从图4.7可以导出 n 值的变化范围是从 950℃ 时的3.4 到 1300℃ 时的3.96, 同时 Q 值从 $p_{\text{O}_2} = 658 \times 10^2 \text{ Pa}$ (0.658 atm) 时的 $159.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ 增加到 $p_{\text{O}_2} = 0.658 \text{ Pa}$ ($6.58 \times 10^{-1} \text{ atm}$) 的 $174.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。这些结果进一步表明, 这样的变化只有通过下述假定才能得到圆满的解释。即 CoO 即含有本征 (即弗伦克耳) 缺陷, 也含有外来杂质缺陷, 结果使分子式不完全符合化合价规律。

上述研究工作全都是在 CoO 存在的范围内进行的。Bridges等的早期工作^[23], 在更宽的氧压范围 (达到了 Co_3O_4 的存在范围), 以及 950~1150℃ 温度下, 研究了钴的氧化。Bridges等人的结果表明, 它比Mrowec和Przybylski在 CoO 范围所得的结果更为分

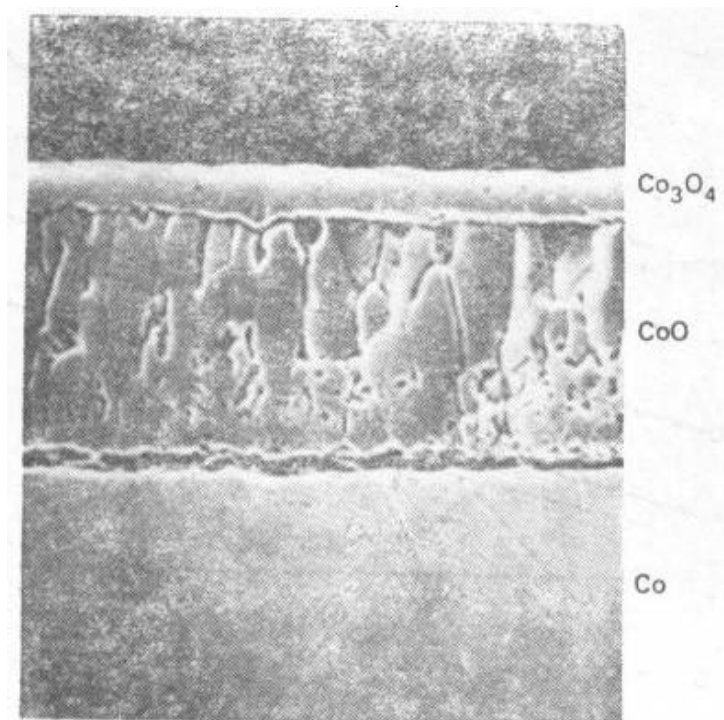


图 4.8 钴在750℃氧气中10h之后形成的双层锈层

散，但却清楚地证明了，一旦形成双层 $\text{CoO}-\text{Co}_3\text{O}_4$ 锈层（如图4.8所示），氧化速率常数便不再随氧压而变化。

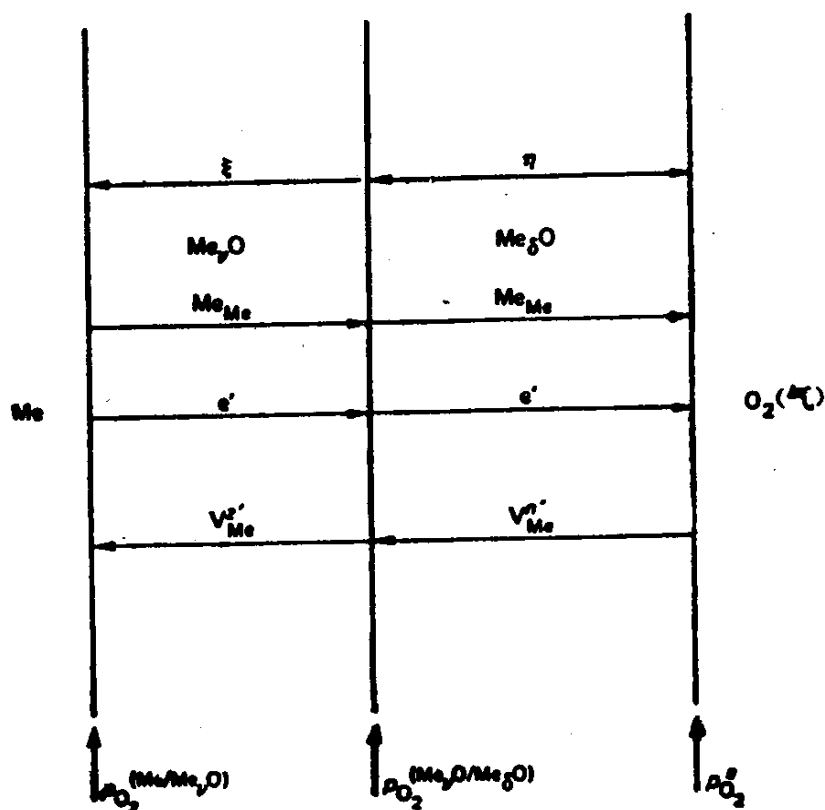


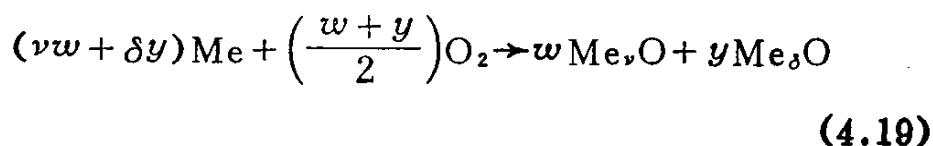
图 4.9 假想的双层锈层示意图

一个类似的例子是铜^[24]。这个例子清楚地说明，只要锈层是单层的 Cu_2O ，就存在着抛物线速率常数对氧分压的依赖关系。但一旦形成 CuO 外层，抛物线速率常数就变成与氧分压无关了。

4.3.3 多层锈层长大理论

如上所述，对于Fe、Co、Cu以及其它一些金属，形成多层锈层这一点是共同的。

Yurek等^[25]已经论述过在纯金属上多层锈层长大的理论。现在讨论如图4.9所示的假想的系统。当阳离子向外迁移较阴离子向内迁移大时，假设两个锈层的长大都是由扩散控制的，并假定每种氧化物阳离子通量均与距离无关。每种氧化物都表现出电子导电性占优势，并在相界上存在局部平衡。总氧化反应为



式中 w 和 y 是锈层中两种氧化物的分配系数。

单层产物 Me_vO 层变厚的速率是

$$\frac{d\xi}{dt} = J_{\text{Me}} \left(\frac{V_{\text{Me}_v\text{O}}}{v} \right) \quad (4.20)$$

式中 J_{Me} 是阳离子向外的通量，单位为 $\text{mol}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ 。但是，在两层锈层长大的情况下，仅仅是穿过 Me_vO 迁移的阳离子的一部分 $wv/(\delta y + vw)$ 引起它长大，其余部分则穿过外层 Me_δO 继续迁移，对这种情况进行处理^[25]，可得

$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{k_p(\text{Me}_v\text{O})}{\left(1 + \frac{\delta y}{vw}\right)} \quad (4.21)$$

式中 k_p 是 Me_vO 长大的抛物线速率常数， $\left(1 + \frac{\delta y}{vw}\right)$ 项为阳离子分数。对外层长大做类似处理得

$$\frac{d\eta}{dt} = \frac{k_p(\text{Me}_\delta\text{O})}{\eta \left(1 + \frac{w}{y}\right)} \quad (4.22)$$

联立方程4.21和4.22可以计算整个锈层长大速率，而如果把两个方程积分可求出要计算的两种氧化物层的厚度比。

上述理论曾被 Garnaud^[26] 用来描述 Cu 上面 CuO 和 Cu_2O 的长大，也曾被 Garnaud 和 Rapp^[27] 用来描述 Fe 上面 Fe_3O_4 和 FeO 的长大。

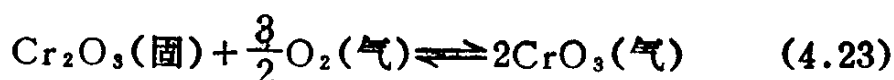
4.4 有重要挥发物的体系

4.4.1 铬的氧化

由于所观察到的铬的氧化物只有单一形式 Cr_2O_3 ，原则上讲，纯铬的氧化是一个简单的过程。然而，在一定的暴露条件

下, 产生几种复杂情况, 这对于纯铬的氧化, 以及对于依赖形成 Cr_2O_3 保护层的许多工程合金都是极重要的。两个最为重要的事实是, 通过 CrO_3 的蒸发, 锈层变薄, 以及压应力的发展导致锈层翘曲。

通过下列反应生成 CrO_3 ,



在高温高压下, 上式变得很重要。这已在图2.6和图2.7中举例说明了。 CrO_3 的挥发示意地表示在图4.10中。挥发的结果导致保护性 Cr_2O_3 锈层不断变薄, 所以通过这种作用的扩散输运是极快的。Tedmon^[28] 分析了挥发对氧化动力学的影响。锈层厚度的瞬时变化是两次效应的总和: 即由于扩散而变厚和由于挥发而变薄。

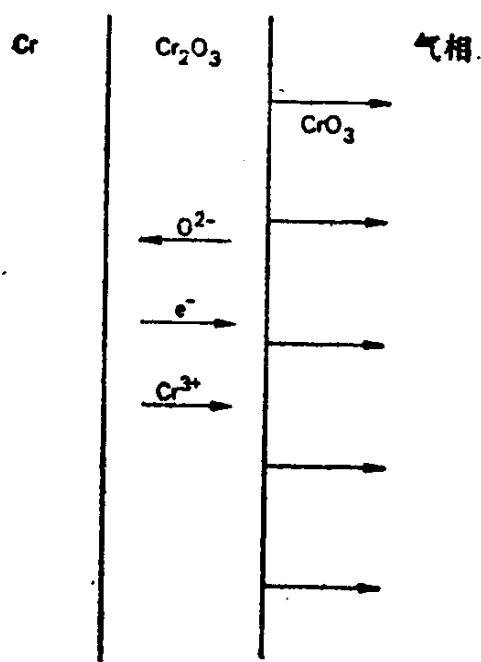


图 4.10 Cr 的锈层生长与氧化物挥发联合作用示意图

$$\frac{dx}{dt} = \frac{dk_d}{x} - k'_v \quad (4.24)$$

式中 k_d' 是描述扩散过程的常数, 而 k_s' 是描述挥发速率的常数。上式整理后得

$$\frac{dx}{\left(\frac{k_d'}{x} - k_s'\right)} = dt \quad (4.25)$$

积分得

$$\frac{-x}{k_s'} - \frac{k_d'}{k_s'^2} \ln(k_d' - k_s'x) + C = t \quad (4.26)$$

式中 C 是积分常数, 可由初始条件求出。

令 $t=0$ 时, $x=0$, 则

$$t = \frac{k_d'}{k_s'^2} \left[-\frac{k_s'}{k_d'} x - \ln\left(1 - \frac{k_s'}{k_d'} x\right) \right] \quad (4.27)$$

起初, 穿过薄层的扩散极快, CrO_3 的挥发效应不明显。但当锈层变厚时, 挥发速率慢慢变得接近锈层长大速率, 然后与其相等。这种状况(超线性氧化)会导致一个极限锈层厚度 x_0 , 对此, $dx/dt=0$, 这种情况示意地表示于图4.11中。设方程4.24满足这个条件, 得

$$x_0 = \frac{k_d'}{k_s'} \quad (4.28)$$

由于 k_d' 和 k_s' 有不同的激活能, x_0 值取决于温度。极限厚度的存在意味着有保护作用。但事实上, 在达到速率不变之前, 金属的消耗一直在增加。如果考虑金属表面缩小, 可比考虑厚度更清楚地认识这一点:

$$\frac{dy}{dt} = \frac{k_d}{y} + k_s \quad (4.29)$$

上式积分得

$$t = \frac{k_d}{k_s^2} \left[\frac{k_s}{k_d} y - \ln\left(1 + \frac{k_s}{k_d} y\right) \right] \quad (4.30)$$

按 $\log y$ 对 $\log t$ 作图, 可得如图4.12所示的曲线。

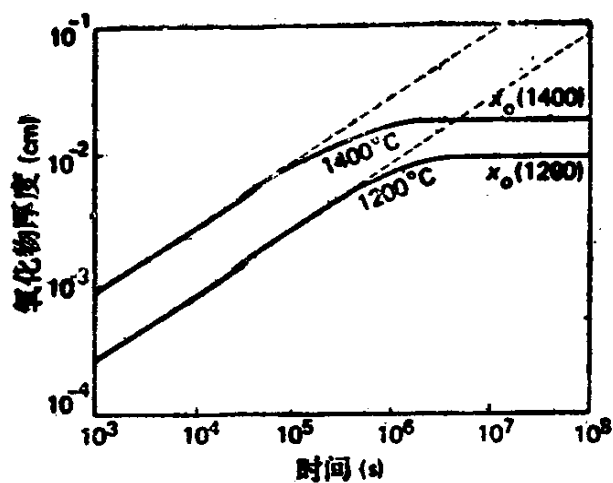


图 4.11 Cr氧化时氧化物厚度与时间的关系

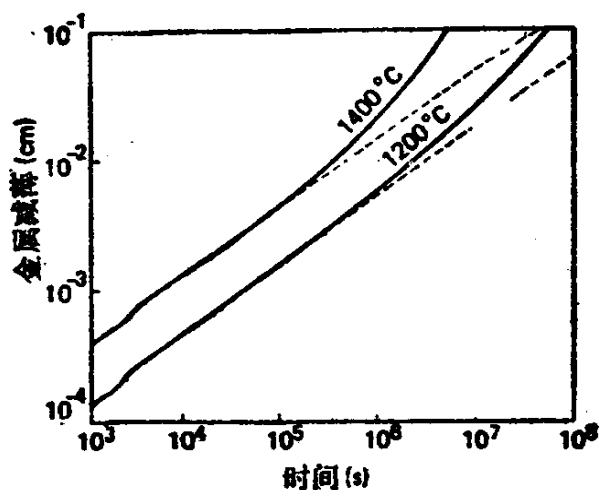


图 4.12 Cr氧化时金属减薄与时间的关系

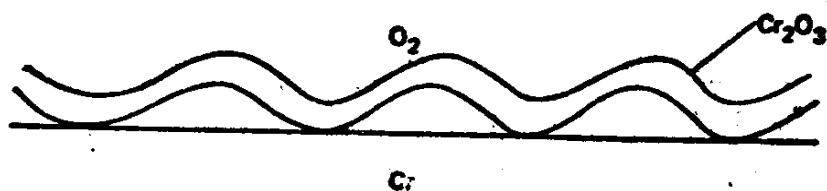


图 4.13 Cr上锈层翘曲示意图

图4.12清楚地表明，金属消耗是加速的。这个问题在高速流动气体环境中将更为严重，它是高温条件下使用形成 Cr_2O_3 的合

金和涂层的主要限制。

与铬氧化有关的第二个重要因素，是随表面处理不同，表现出不同的氧化速率，以及由于压应力的产生，而使 Cr_2O_3 锈层翘曲^[29]。观察到的翘曲见图4.13。在Caplan和Sproule^[30]细致工作发表以前，这些结果一直使人有些感到费解。在他们的工作中，使用了在980、1090和1200℃以及 $10^5\text{Pa}(1\text{atm})\text{O}_2$ 条件下使电解抛光和浸蚀的铬单晶氧化的方法。电解抛光的试样氧化得很快，表明形成 Cr_2O_3 多晶锈层中存在压应力。在浸蚀试样某些区域的锈层中也表现出类似的行为，但观察很薄单晶 Cr_2O_3 的某些区域，却表明没有压应力。Caplan和Sproule由此得出结论，单晶氧化物靠阳离子向外传输和阴离子向内传输长大。阴离子传输明显地是沿氧化物晶粒边界进行的，形成氧化物在锈层—金属界面导致压应力。尽管穿过 Cr_2O_3 的传输还需进一步研究，这些结果已表明，在高温氧化中沿晶界传输的重要性。

4.4.2 钼和钨的氧化

在高温和高氧压下，钼和钨的氧化过程中，氧化物的挥发特别重要。铬的氧化形成一个极限厚度的氧化物，与铬不同，在钼、钨系统中可能发生复杂的氧化物挥发。Gulbransen和Meier^[31]曾经评述过有关Mo-O和W-O的凝聚物和蒸发物系，在1250K温度下蒸发物图示于图4.14和4.15中。Gulbransen和Wysong^[32]在温度低到475℃时观察了氧化物挥发性对钼氧化的影响，在725℃以上氧化物蒸发速率使气相扩散变为速率控制步骤。自然，在这些条件下，氧化速率是灾难性的。因为钨的氧化物在高温下，蒸气压较低^[31]，所以在钨氧化过程中可以观察到类似的情况。钨氧化某些细节可参见Kofstad^[21]的有关论述。

4.4.3 铂的氧化

只有在其稳定产物是挥发性的条件下，铂及铂族金属的氧化才受其氧化物挥发性的影响。这导致连续不断的质量损失。在Alcock和Hooper^[34]的研究中，把铂和铑在1400℃的质量损失作为氧压的函数。结果示于图4.16中，由图可以看出质量损失与

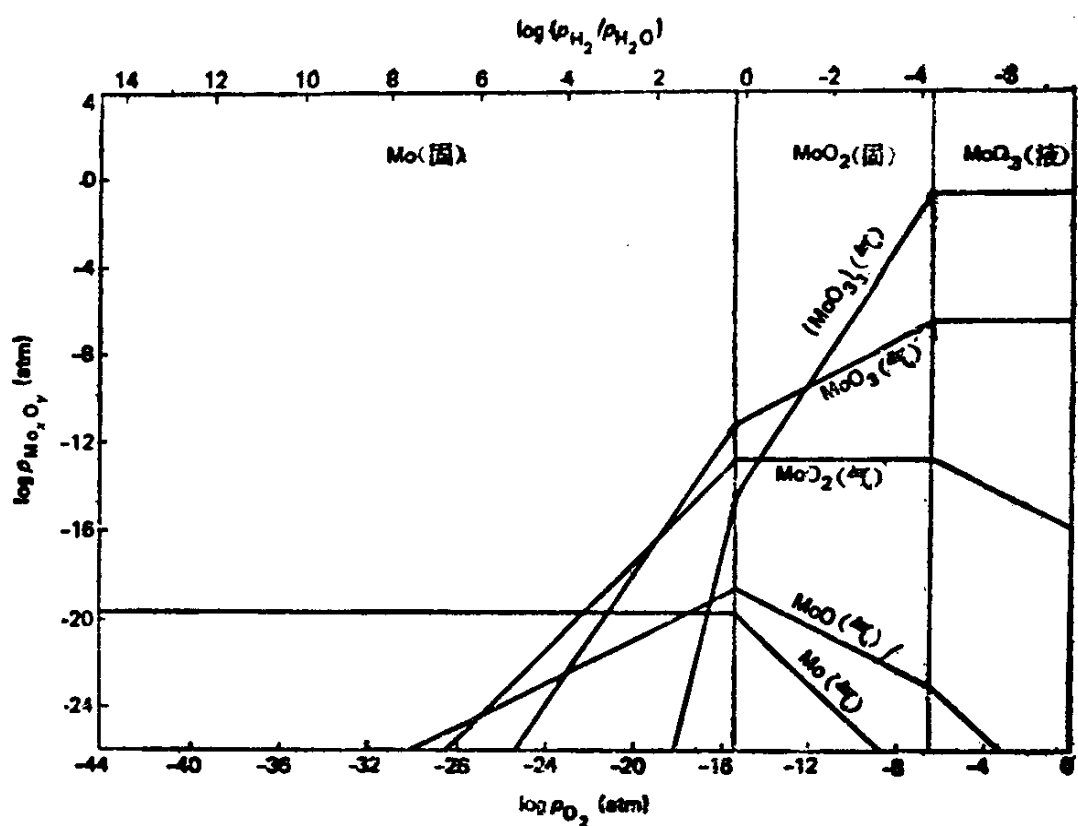


图 4.14 1250K Mo-O系挥发物质

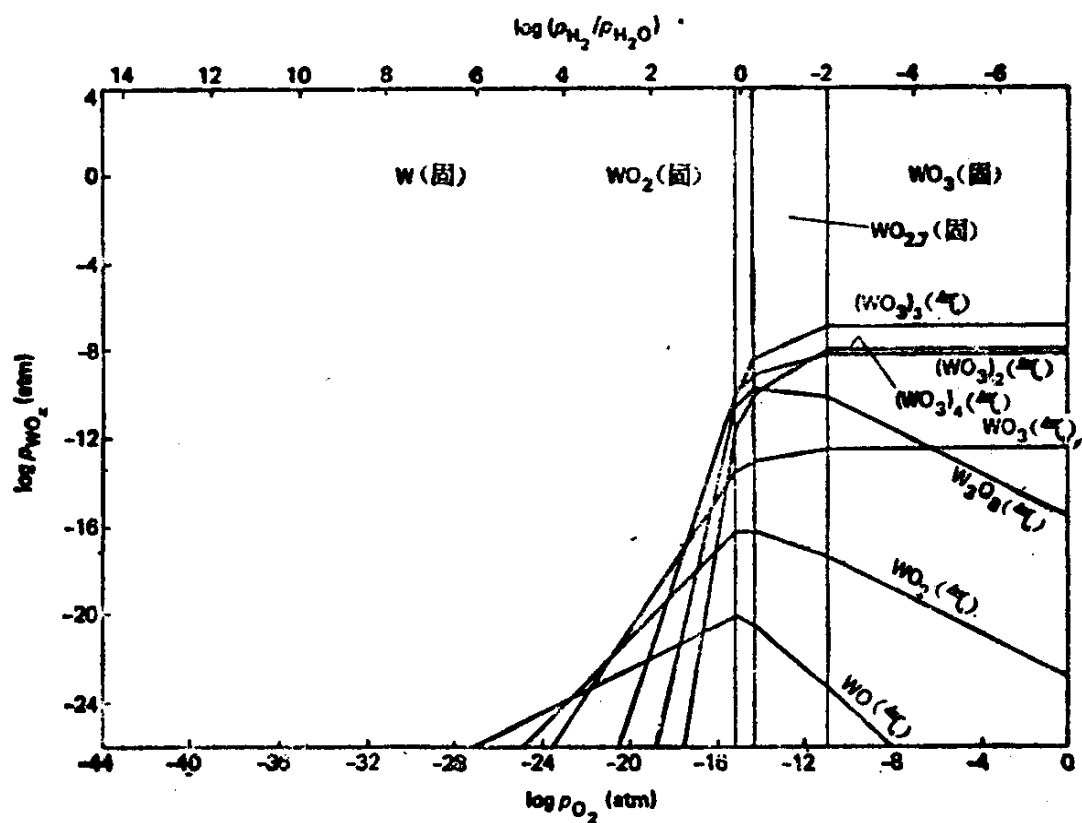


图 4.15 1250K W-O系挥发物质

氧压成正比。经鉴定，气体产物为 PtO_2 和 RhO_2 。

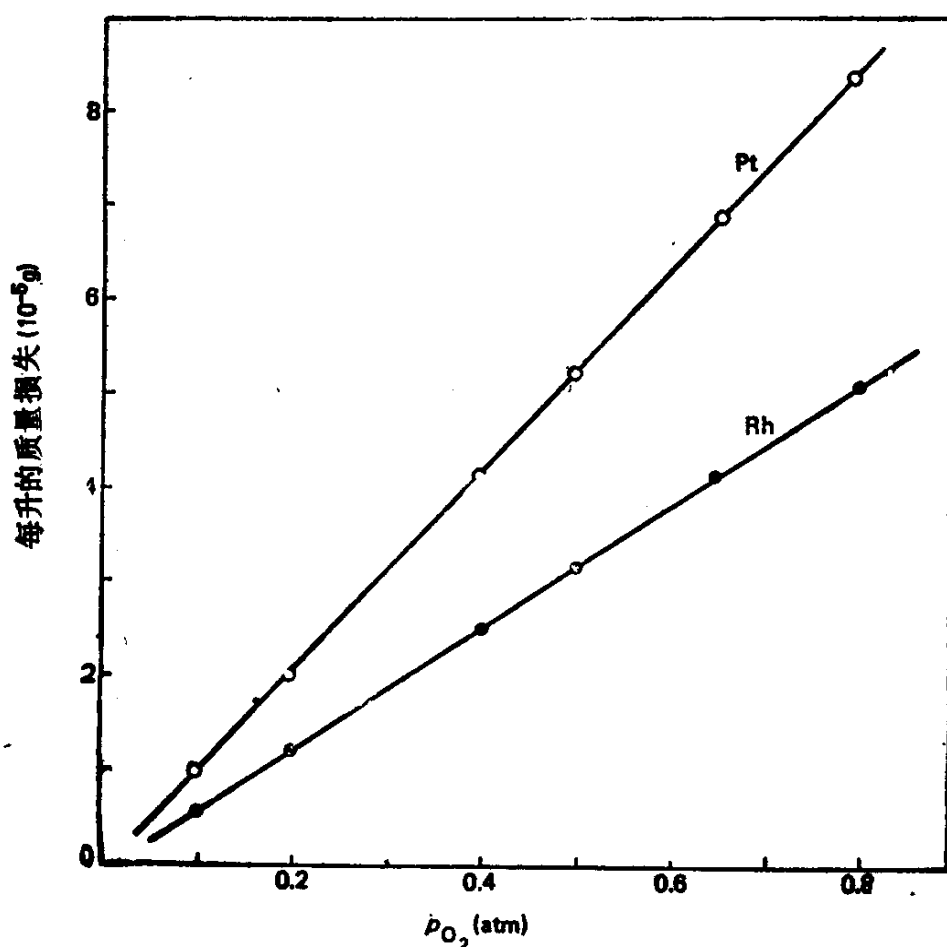


图 4.16 在 1400°C 时，铂和铑气相氧化物的质量损失与氧分压的关系，引自Alcock和Hooper^[34]

4.4.4 硅的氧化

在硅或含硅合金上形成 SiO_2 时，氧化速率是很缓慢的。但是，它仍然是受氧化物挥发性明显影响的系统之一。铬的氧化是在高氧压下受挥发物的影响，而硅所受的影响是在低氧压下更重要。其原因可以从Si-O系蒸发物质图上（见图4.17）看出。在氧压接近于 SiO_2 的分解压时，与 SiO_2 （固）和Si（固）相平衡的SiO表现出明显的压力。这导致一个急速的SiO流量从试样表面离开，尔后，形成一种无保护作用的 SiO_2 烟，而形成烟状 SiO_2 比形成连续的锈层更能使反应连续不断地快速进行。

Wagner^[35,36]分析了发生“活性”氧化的条件，这一分析简单地描述如下。O₂和SiO流穿过一个流体力学边界层，对两种物质均取相同厚度 δ ，可以给出

$$J_{O_2} = \frac{p_{O_2} D_{O_2}}{\delta RT} \quad (4.31)$$

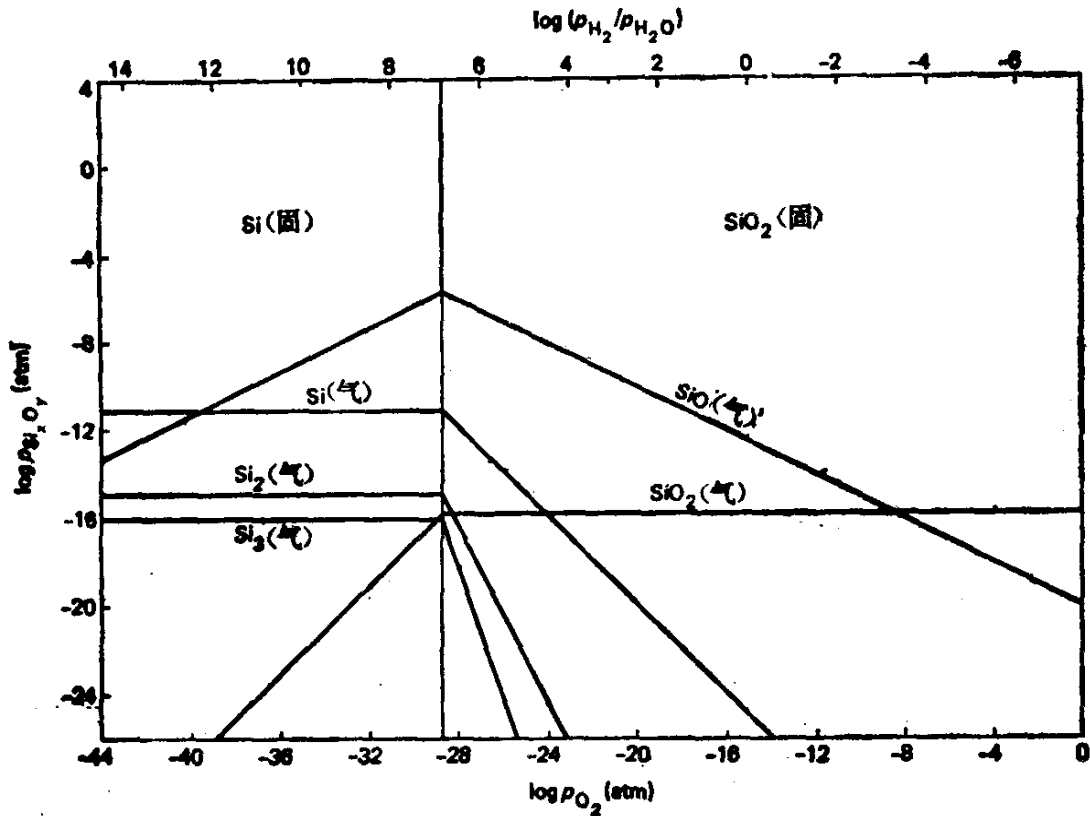


图 4.17 1250K Si-O系挥发物质

和

$$J_{SiO} = \frac{p_{SiO} D_{SiO}}{\delta RT} \quad (4.32)$$

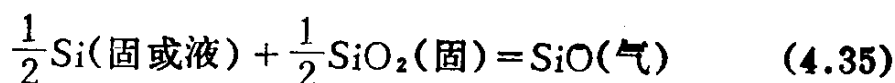
式中 p_{SiO} 是在硅表面的SiO压力， p_{O_2} 是整体气相的氧压。在稳态条件下，氧原子净迁移率必须等于零，因此

$$2J_{O_2} = J_{SiO} \quad (4.33)$$

把方程4.31和4.32代入上式，并假定 $D_{SiO} \approx D_{O_2}$ ，可得

$$p_{\text{SiO}} = 2p_{\text{O}_2} \quad (4.34)$$

如果从下述反应得到SiO平衡压力



大于方程4.34中的SiO压力, Si表面将会保持裸露, 而Si将会持续不断地消耗。因此, 存在一个临界氧压

$$p_{\text{O}_2}(\text{临界}) \approx \frac{1}{2} p_{\text{SiO}}(\text{平衡}) \quad (4.36)$$

低于临界氧压, 将会发生“活性”氧化、并且金属消耗的速率受从表面离开的SiO流所控制,

$$J_{\text{SiO}} = \frac{2p_{\text{O}_2} D_{\text{O}_2}}{\delta RT} \quad (4.37)$$

对这个问题更精确地推导^[35], 可以得出一个稍微不同的临界气压的表达式:

$$p_{\text{O}_2}(\text{临界}) = \frac{1}{2} \left(\frac{D_{\text{SiO}}}{D_{\text{O}_2}} \right)^{1/2} p_{\text{SiO}}(\text{平衡}) \quad (4.38)$$

Gulbransen等人^[37]验证了Wagner的预言, 他们把硅在各种温度和氧压范围内氧化, 结果发现符合得很好。当氧压低于 $p_{\text{O}_2}(\text{临界})$ 时, 比高于 $p_{\text{O}_2}(\text{临界})$ 时, Si的消耗速率大约快300倍。有趣的是, 这种现象, 即高驱动力(钝化)的反应速率比低驱动力(活化)反应速率慢, 在高温氧化中是罕见的, 而在水溶液腐蚀中却颇为普遍。

4.5 氧在金属中有较大溶解度的体系

4.5.1 钛的氧化

因为Ti-O系存在许多种稳定的氧化物, 并且氧的溶解度高, 这从图4.18所示的相图中可以看出, 钛的氧化是很复杂的。如Kofstad^[21]所做的论述, 观察到的Ti的氧化速率规律随温度而变化。尽管在600~1000℃温度范围内, 氧化呈抛物线规律, 但是速率受两个过程的综合作用所控制, 即氧化物锈层长大和氧化物

分解进入金属，单位面积上的质量变化由下式给出：

$$\frac{\Delta m}{A} = k_p(\text{氧化物增加})t^{1/2} + k_p(\text{分解})t^{1/2} \quad (4.39)$$

可以观察到锆和铪^[21]的氧化也有类似特点。

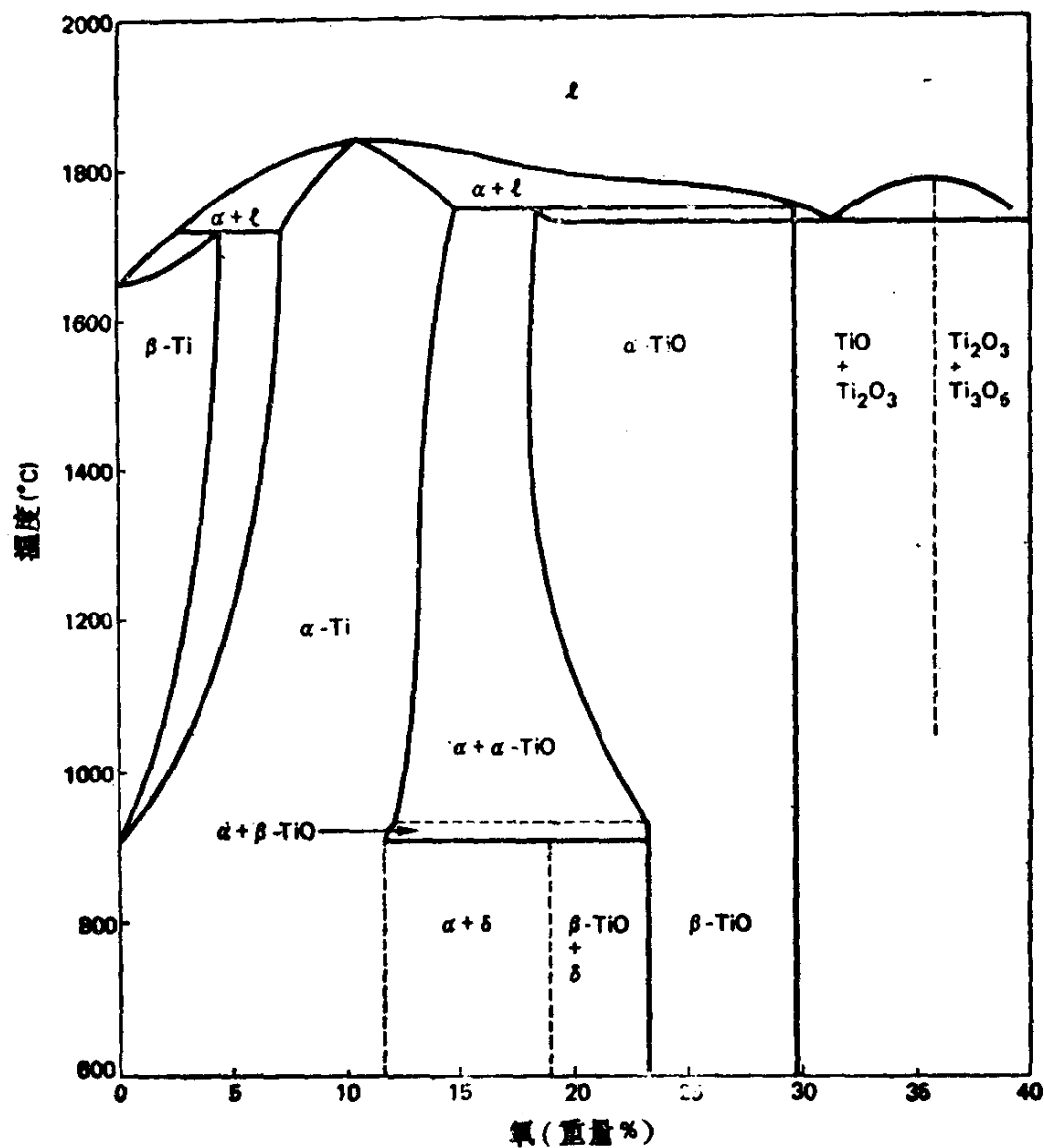


图 4.18 Ti-O相图的富Ti部分

4.6 具有明显锈层裂纹的体系

4.6.1 铌的氧化

铌的高温氧化是以氧穿过锈层向内扩散为其特征的。最初，

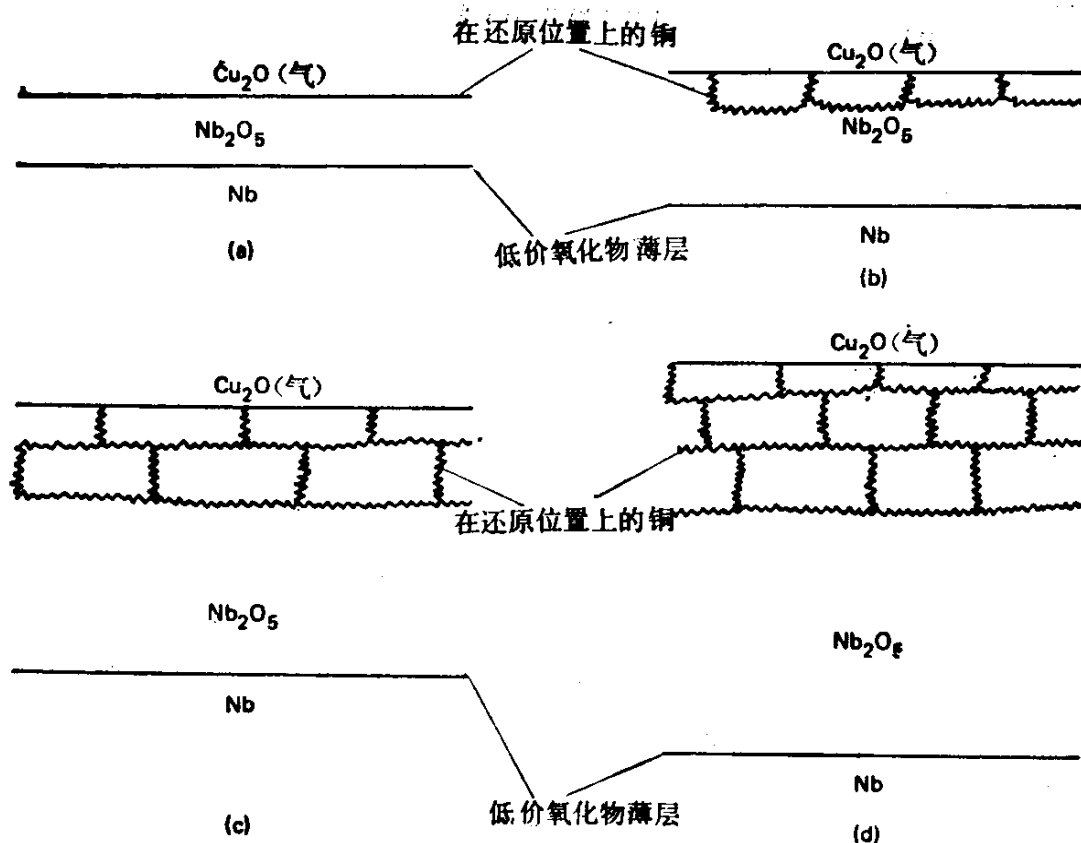


图 4.19 由Cu/Cu₂O混合物供氧时铌的高温氧化示意图，取自Roberson和Rapp^[38]

形成一个保护层，随着锈层增长，在锈层—金属界面上氧化物的形成产生应力，导致锈层开裂和“开裂”线性氧化。Roberson和Rapp^[38]做了一个精巧的实验，他们把Nb在1000℃的含有Cu和Cu₂O粉的封闭石英管中氧化，证明了这一点。氧的传输来自粉末中的Cu₂O分子，而铜就在它还原的位置上沉积下来。图4.19示意地表明了这种试验的结果。初期，在锈层—气相界面上发现了铜，这一事实表明，Nb₂O₅连续层的生长超过了通过氧向内迁移形成的铌的较低价氧化物的生长。随着时间的推移，发现铜占据了通向外部的裂纹，这表明发展中的锈层裂纹是由加速的线性氧化引起的。类似的氧化特征也能在钽的氧化物中观察到。结论是，无论是钽，还是铌，均不能在无保护涂层的高温条件下长期使用。

参 考 文 献

- [1] Romanski, J., *Corros. Sci.*, 8, 67, 1968; also 8, 89, 1968
- [2] Bruckmann, A., in: Reaction Kinetics in Heterogeneous Chemical Systems, ed. P. Barret, p. 49, *Proc. 25th Int. Meeting of Societe Chem. Physique*, Dijon, July, 1974; Elsevier, 1975
- [3] Mrowec, S. and Stoklosa, A., *Oxid. Metals*, 3, 291, 1971
- [4] Kubaschewski, O. and van Goldbeck, O., *Z. Metallkunde*, 39, 158, 1948
- [5] Matsunaga, Y., *Japan Nickel Rev.*, 1, 347, 1933
- [6] Moore, W. J., *J. Chem. Phys.*, 19, 255, 1951
- [7] Gulbransen, E. A. and Andrew, K. F., *J. Electrochem. Soc.*, 101, 128, 1954
- [8] Philips, W., *J. Electrochem. Soc.*, 110, 1014, 1963
- [9] Wood, G. C. and Wright, I. G., *Corros. Sci.*, 5, 841, 1965
- [10] Birks, N. and Rickert, H., *J. Inst. Metals*, 91, 308, 1962
- [11] Ilschner, B. and Pfeiffer, H., *Naturwissenschaft*, 40, 603, 1953
- [12] Czerski, L. and Franik, F., *Arch. Gorn. Hutn.*, 3, 43, 1955
- [13] Mrowec, S. and Werber, T., *Gas Corrosion of Metals*, U. S. Dept. of Commerce, Nat. Tech. Inf. Service, Springfield, VA22161, 1978; p. 383
- [14] Fueki, K. and Wagner, J. B., *J. Electrochem. Soc.*, 112, 384, 1965
- [15] Wagner, C. and Grunewald, K., *Z. Phys. Chem.*, 40B, 455, 1938
- [16] Engell, H. J., *Acta Met.*, 6, 439, 1968
- [17] Davies, M. H., Simnad, M. T. and Birchenall, C. E., *J. Metals*, 3, 889, 1951
- [18] Bevan, D. J. M., Shelton, J. P. and Anderson, J. S., *J. Chem. Soc.*, 1729, 1948
- [19] Bruckman, A. and Simkovich, G., *Corros. Sci.*, 12, 595, 1972
- [20] Mrowec, S. and Przybylski, K., *Oxid. Metals*, 11, 383, 1977
- [21] Kofstad, P., *High Temperature Oxidation of Metals*, Wiley, New York, 1966
- [22] Mrowec, S. and Przybylski, K., *Oxid. Metals*, 11, 365, 1977
- [23] Bridges, D. W., Baur, J. P. and Fassel, W. M., *J. Electrochem. Soc.*, 103, 619, 1956
- [24] Mrowec, S. and Stoklosa, A., *Oxid. Metals*, 3, 291, 1971
- [25] Yurek, G. J., Hirth, J. P. and Rapp, R. A., *Oxid. Metals*, 8, 265, 1974
- [26] Garnaud, G., *Oxid. Metals*, 11, 127, 1977

- [27] Garnaud, G. and Rapp, A., *Oxid. Metals*, 11, 193, 1977
- [28] Tedmon, C.S., *J. Electrochem. Soc.*, 113, 766, 1966
- [29] Caplan, D., Harvey, A. and Cohen, M., *Corros. Sci.*, 3, 161, 1963
- [30] Caplan, D. and Sproule, G.I., *Oxid. Metals*, 9, 459, 1975
- [31] Gulbransen, E.A. and Meier, G.H., Mechanisms of oxidation and hot corrosion of metals and alloys at temperatures of 1150 to 1450K under flow, *Proc. of 10 Materials Research Symposium, National Bureau of Standards Special Publications* 561, 1979; p. 1639
- [32] Gulbransen, E.A. and Wysong, W.S., *TALME*, 175, 628, 1948
- [33] Gulbransen, E.A., Andrew, K.F. and Brassart, F.A., *J. Electrochem. Soc.*, 110, 952, 1963
- [34] Alcock, C.B. and Hooper, G.W., *Proc. Roy. Soc.*, 254A, 551, 1960
- [35] Wagner, C., *J. Appl. Phys.*, 29, 1295, 1958
- [36] Wagner, C., *Corros. Sci.*, 5, 751, 1965
- [37] Gulbransen, E.A., Andrew, K.F. and Brassart, F.A., *J. Electrochem. Soc.*, 113, 834, 1966
- [38] Roberson, J.A. and Rapp, R.A., *TALME*, 239, 1327, 1967

第五章 合金的氧化

5.1 引言

在纯金属的氧化中所描述的许多影响因素也适用于合金的氧化。但是，一般来讲，合金的氧化更为复杂。其部分或全部原因，如下所述：

(1) 合金中的金属氧化物有不同的形成自由能，所以它们各自对氧有不同的亲合力。

(2) 可能形成三种或更多种氧化物。

(3) 各种氧化物之间可能存在一定的固溶度。

(4) 在氧化物相中，不同的金属离子有不同的迁移率。

(5) 合金中不同金属有不同的扩散能力。

(6) 溶解到合金中的氧可能引起一种或多种合金元素氧化物的表面下析出（内氧化）。

本章将描述，在合金氧化过程中发生的主要现象，以及这些现象与上述各因素的关系。本书无意对广泛的文献提出最后的评价，而宁愿举例说明现存的重要原理。本章所要进行的讨论是，首先，把发生的反应进行分类，然后，描述对氧化过程有明显影响的附加因素，最后讲述氧化防护涂层的使用。后面几章将描述在复杂环境中合金的氧化，例如，在有混合气体和液相沉积的情况下。关于合金氧化的早期论述有Kubaschewski和Hopkins^[1]，Hauffe^[2]，Bénard^[3]，Pfeiffer和Thomas^[4]，Kofstad^[5]，Birchenall^[6]，以及Mrowec和Werber^[7]的报导。

5.2 反应的分类

Wagner^[8]根据反应形态对简单类型合金的氧化提出了明确的分类。这里所介绍的分类是经Wagner改进了的分类法。在这

个分类中，把合金分为两组：(1) 贵金属为基本金属，含有贱金属合金元素的体系；(2) 贱金属为基本金属，含有贱金属合金元素的体系。

5.3 贵金属为基本金属，含有贱金属合金元素的体系

这一组包含合金的基有，如金、银、铂等，这些金属在通常状态下不形成稳定氧化物。含有的合金元素，如铜、镍、铁、钴、铬、铝、钛、铟、铍等，这些金属可形成稳定的氧化物。但是，在降低氧压时，象Cu、Ni和Co等金属只形成适度稳定的氧化物(见第二章)，它们和贵金属(基本金属)相似。

Pt-Ni系是这类合金的一个实用例子。重要的因素是，氧在Pt中的溶解度小，以及NiO的标准生成自由能为一较小负值。当合金刚刚暴露在氧化性气氛中时，氧开始溶入合金，但是，由于氧的溶解度低以及NiO只有中等的稳定性，NiO不能在内部形核。这导致Ni向外迁移，在合金表面上形成一个连续的NiO层。由于Pt不能进入形成的氧化物，它不可避免地在锈层—金属界面上富集，相应地，Ni会在这儿贫化。表示浓度梯度的示意图见图5.1。反应速率可能要受两个方面的限制；(1) 从合金到氧化物的Ni的供应；(2) Ni离子穿过氧化物到达锈层—气相界面(在这个界面上再形成氧化物)的扩散速率。当合金含Ni量低时，合金中的扩散是速率控制步骤。当Ni含量高时，穿过氧化物的扩散是速率控制步骤。Wagner^[9]分析了这种情况，他的预料与实验结果符合得很好。两个过程都是扩散控制的，因此，两者都表现出抛物线动力学。当镍含量增加时，抛物线速率常数向典型的纯镍值接近，如图5.2所示。

当锈层增长速率受合金中扩散控制时，锈层—金属界面可能会变得不稳定，这可用图5.3来加以说明。图5.3为一假想的合金系A-B，其中A为贵金属。因为锈层—金属界面在任何地方的向内隆起都会缩短穿过B贫化区的扩散距离，隆起就会进一步长

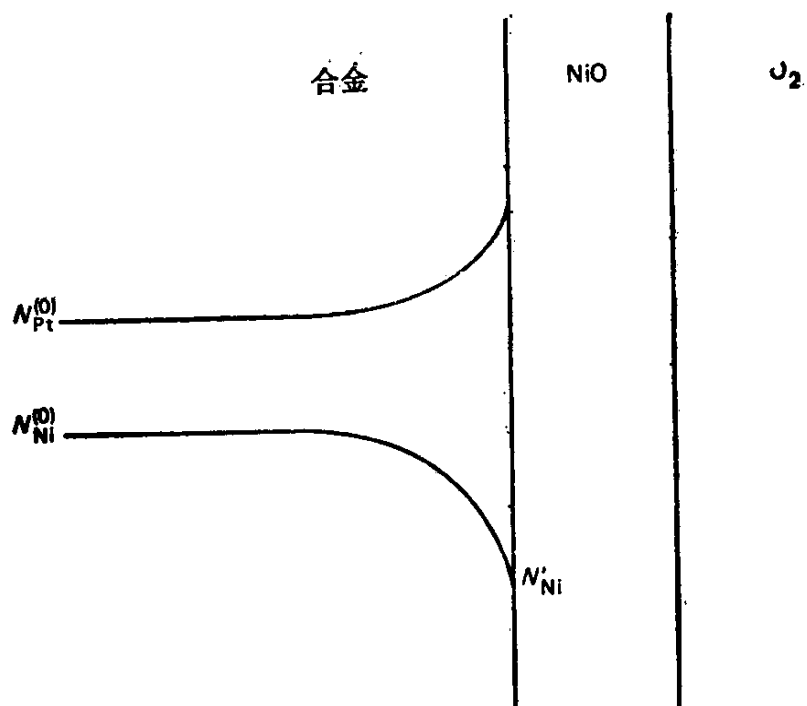


图 5.1 Pt-Ni合金氧化浓度剖面示意图

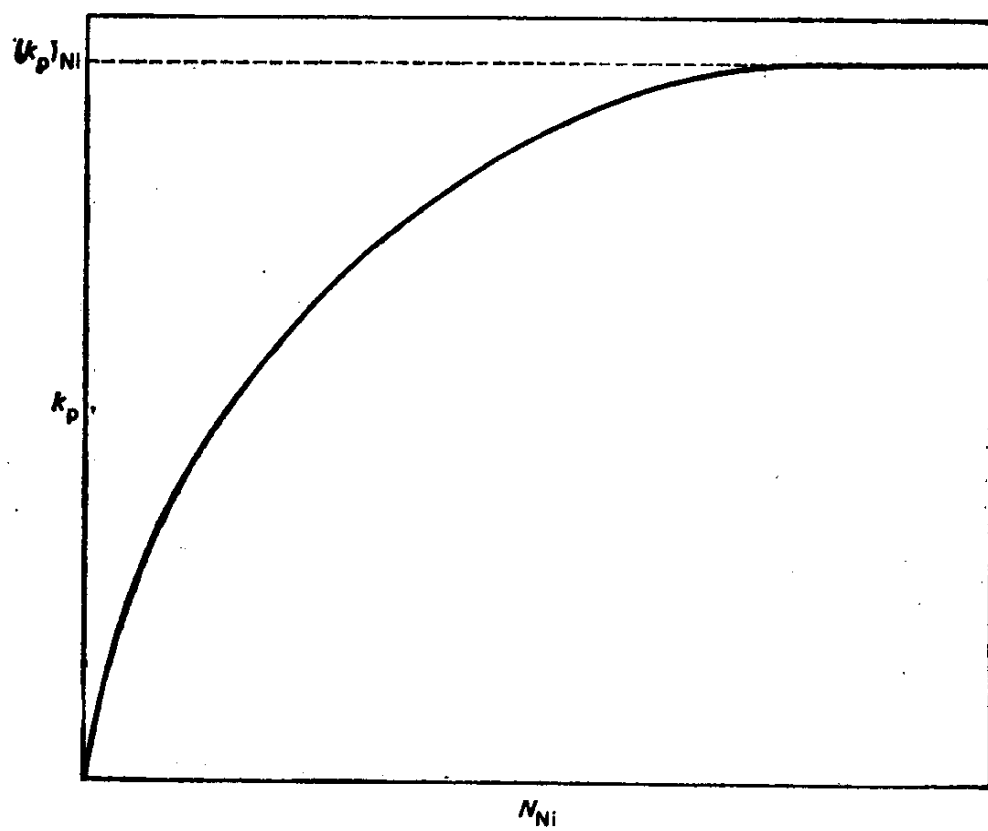


图 5.2 Pt-Ni合金氧化时，镍含量对抛物线速率常数的影响

大，形成一种波浪型锈层—金属界面。Wagner 曾经描述过这个问题。他把类似的原理应用于锈层—气相界面，如果氧化剂向表面气相扩散控制着反应速率，就能生长出氧化物胡须。Rickert^[11]指出，银和硫的反应就属于这种情况，所用的实验方法示意图为图5.4所示。银试样置于一个封闭的石英管一端，在另一端放一些硫。在一个倾斜的炉子里把管子加热到400℃。由于挥发

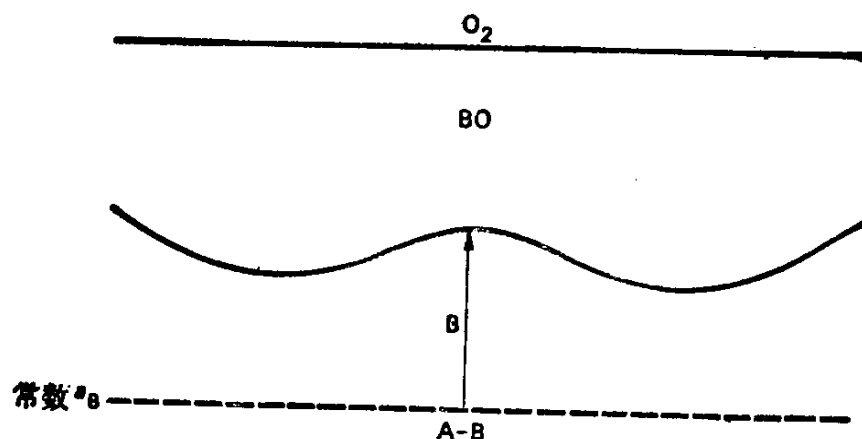


图 5.3 因速率受合金互扩散控制而产生的非平面锈层—金属界面的示意图

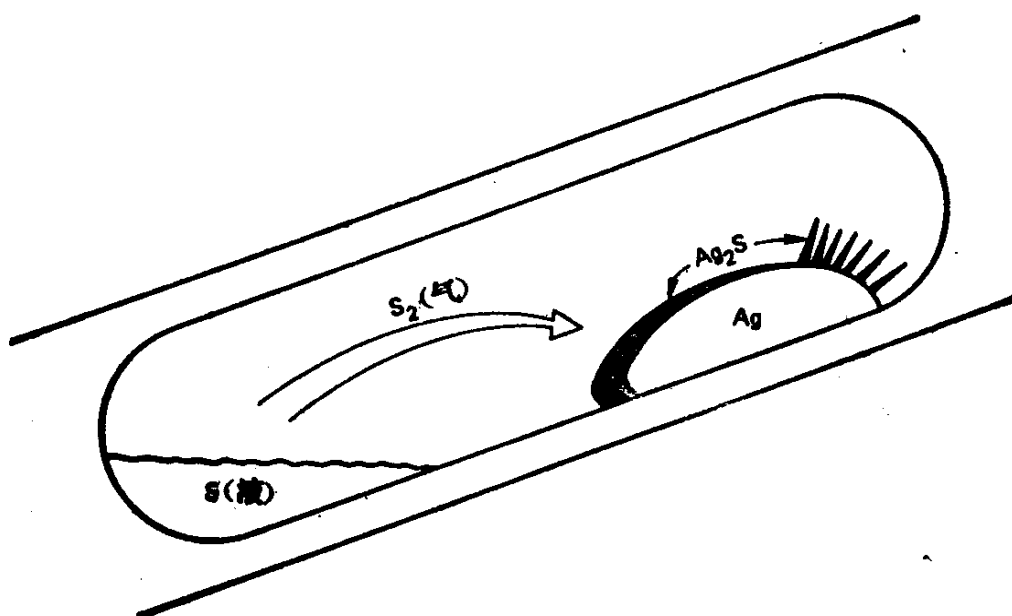


图 5.4 由于气相扩散控制，银和硫反应产物呈胡须状长大

硫输运引起靠近硫部分的银上 Ag_2S 层的长大。但是，由于反应来自硫的挥发，所以硫逐渐减少，于是硫到达远端的速率变为控制因素，以致使这一端的 Ag_2S 呈胡须状长大，如图5.4。

含有较贱的金属的银基合金，如In和Be的银基合金，代表了这类合金的另一种情况。在这种情况下，氧在银中溶解度是很大的，因此，对合金元素较少的低合金，有可能发生内氧化。

5.3.1 内氧化

内氧化是这样一个过程，即氧扩散到合金中去，并引起一种或多种合金元素的氧化物的表面下析出。Rapp^[12]，Swisher^[13]和Meijering^[14]都曾就这个题目做过论述。

发生这种现象的必要条件是

(1) 溶质金属氧化物 BO_v 的标准生成自由能（每摩尔 O_2 ）必须比基本金属氧化物的标准生成自由能（每摩尔 O_2 ）更负。

(2) 反应 $\text{B} + \nu \underline{\text{O}} = \text{BO}_v$ 的自由能变化必须是负的。因此，氧在基本金属中的溶解度和扩散能力必须能在反应前沿建立起所需要的溶解氧 $\underline{\text{O}}$ 的活度。

(3) 合金的溶质浓度必须低于从内氧化向表面氧化转变所需的浓度。

(4) 在氧化开始之处，表面层必须不妨碍氧溶入合金。

内氧化过程按下列方式发生。氧在基本金属上（不是在试样外表面上，就是在外表面存在锈层的情况在合金—锈层界面上）溶解，并通过含有先前析出的氧化物颗粒的金属晶格向里扩散。通过氧向内扩散和溶质向外扩散，在反应前沿（平行于试样表面）建立起脱溶形核的临界溶度积 $a_{\text{B}} a_{\text{O}}^{\nu}$ 。发生氧化物脱溶形核，以及脱溶物长大，直到反应前沿向前移动，直到能到达脱溶物的溶质B供应不足为止。随后的长大只能通过界面驱动粗化（奥斯特瓦尔德熟化）。

5.3.2 动力学

这里将使用亚稳态近似的方法来导出平板状试样的内氧化速率。采用类似的推导方法，也可给出圆柱形和球形试样的结果。

有关内氧化动力学的更严格的推导，见附录A。

考虑一个二元合金A-B的平板试样，其中B是掺入的一种稀溶质，它能形成一种很稳定的氧化物。假定环境压力 p_{O_2} 对于A来说太低，不足以使它氧化，但对于B却是高到足以使其氧化的程度（见图5.5）。

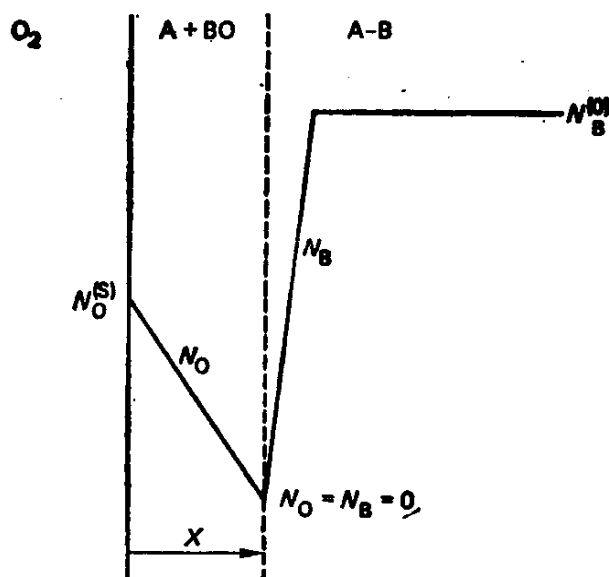


图 5.5 简化了的A-B内氧化浓度剖面图

亚稳态近似方法假定溶解的氧浓度穿过内氧化区呈线性变化。因此，根据斐克第一定律，穿过内氧化区（IOZ）的氧通量为

$$J = \frac{dm}{dt} = D_O \frac{N_O^{(s)}}{X V_m} \quad (\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}) \quad (5.1)$$

式中 $N_O^{(s)}$ 为氧在A中的溶解度（原子分数）， V_m 为溶剂金属或合金的摩尔体积（ $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ）， D_O 为氧在A中的扩散系数（ $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ）。如果假设溶质B的反向扩散可以忽略不计，那末聚集在内氧化区反应前沿单位面积上的氧浓度为

$$m = \frac{N_B^{(0)} \nu X}{V_m} \quad (\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2}) \quad (5.2)$$

式中 $N_B^{(0)}$ 是初始溶质浓度，将方程5.2对时间求导，可得出氧通量的另一种表达式

$$\frac{dm}{dt} = \frac{N_B^{(0)} \nu}{V_m} \frac{dX}{dt} \quad (5.3)$$

把式5.1和5.3列成等式

$$D_0 \frac{N_O^{(s)}}{X V_m} = \frac{N_B^{(0)} \nu}{V_m} \frac{dX}{dt} \quad (5.4)$$

整理后得

$$X dX = \frac{N_O^{(s)} D_0}{\nu N_B^{(0)}} dt \quad (5.5)$$

积分5.5式, 并假定 $t=0$ 时, $X=0$, 得

$$\frac{1}{2} X^2 = \frac{N_O^{(s)} D_0}{\nu N_B^{(0)}} t \quad (5.6)$$

或

$$X = \left[\frac{2 N_O^{(s)} D_0}{\nu N_B^{(0)}} t \right]^{\frac{1}{2}} \quad (5.7)$$

方程5.7给出了作为氧化时间函数的内氧化区渗透深度。与该式有关的下列几点是值得注意的:

(1) 渗透深度与时间呈抛物线关系:

$$X \propto t^{1/2}$$

(2) 给定时间的渗透深度与整体合金中溶质原子分数的平方根成反比。

(3) 对于一种已知溶质溶解度的合金, 认真测量时间与渗透前沿的关系, 可以得到一个溶解度和扩散系数之积 $N_O^{(s)} D_0$, 该值为氧在基体金属中的渗透率。

对于圆柱形试样做类似的推导, 可得下面结果:

$$\frac{(r_1)^2}{2} - (r_2)^2 \ln \left(\frac{r_1}{r_2} \right) + \frac{1}{2} = \frac{2 N_O^{(s)} D_0}{\nu N_B^{(0)}} t \quad (5.8)$$

对于球形试样, 则有

$$\frac{(r_1)^2}{3} - (r_2)^2 + \frac{2}{3} \frac{(r_2)^3}{(r_1)} = \frac{2 N_O^{(s)} D_0}{\nu N_B^{(0)}} t \quad (5.9)$$

式中 r_1 是试样半径, r_2 为未氧化合金的芯部半径。

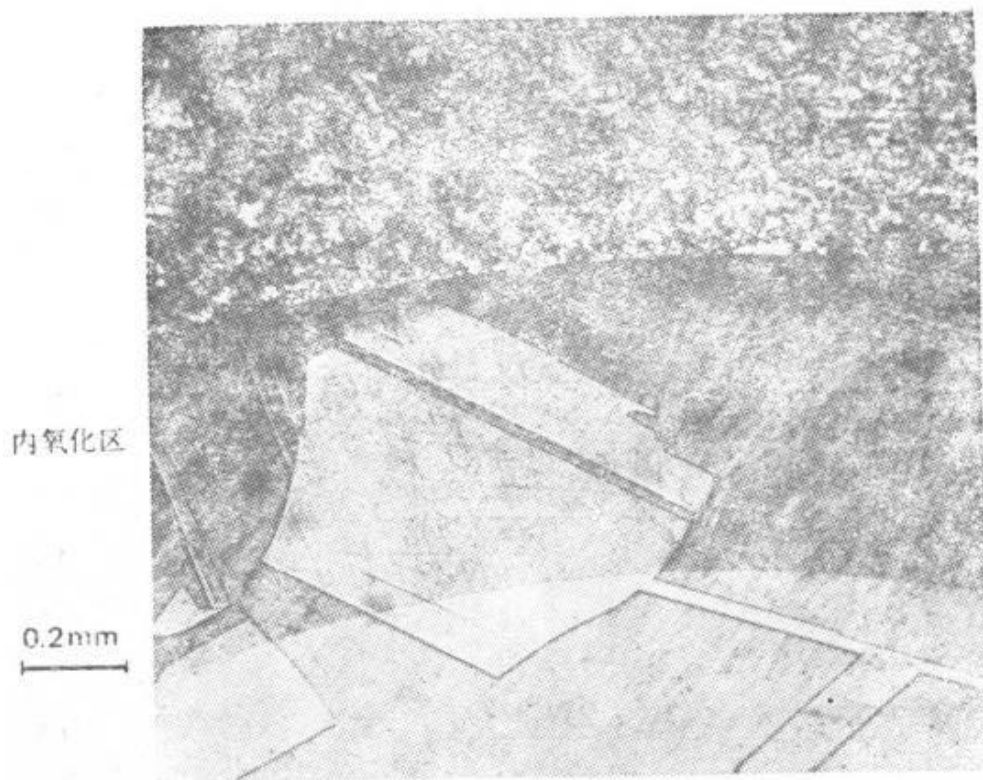


图 5.6 在800°C97h后，内氧化的Cu-0.47%Ti合金显微组织

把内氧化的Cu-Ti合金圆柱型试样抛光并浸蚀，在其横断面上可以看出内氧化区渗透深度，见图5.6^[15]。由于 TiO_2 颗粒太小，无法在光学显微镜下分辨。从不同氧化时间的试样截面上测量 r_2 ，可以求出要测量的渗透速率。图5.7示出了850°C下，对Cu-Ti合金的测量结果。方程5.8可预测出曲线的斜率。把式5.8的左边绘成对时间的曲线，可获得斜率为 $2N_{\text{O}}^{(\text{s})}D_{\text{O}}/\nu N_{\text{B}}^{(0)}$ 的一条直线，由此可求出 $N_{\text{O}}^{(\text{s})}D_{\text{O}}$ 的值。

5.3.3 析出形态

内氧化不仅影响一种合金的全部腐蚀过程，而且影响合金的力学、磁学等许多性能，这些影响主要和氧化物的析出形态有关。下面定性地讨论对内氧化氧化物尺寸和形状的影响因素。

一般说来，氧化物颗粒尺寸是由当内氧化前沿通过时氧化物的形核速率，和这些颗粒随后的长大和粗化速率，两者哪个占优

势所决定的。从氧和溶质到达颗粒表面起到相邻的形核点使溶质供应耗尽为止，形核粒子长大的时间越长，颗粒越大。尔后，可能发生粗化，但这一现象暂时可以忽略。因此，那些有助于提高形核速率的因素，会降低颗粒尺寸，而有助于提高长大速率的因素会增加颗粒尺寸。

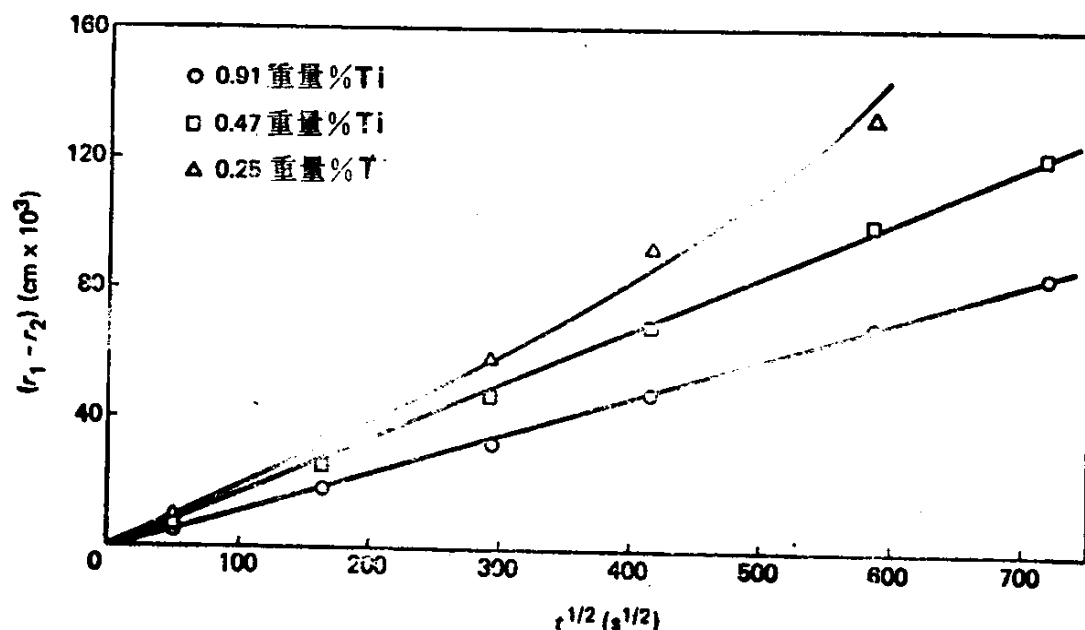


图 5.7 在850°C时内氧化区渗透深度与时间的关系

如果假定脱溶的形核是由氧化前沿的速度（即在此前沿上建立起临界过饱和的速率）所控制，而长大则受析出物长大可以获得的时间长短所控制，颗粒尺寸应该与前沿速度成反比，即 $r \propto 1/v$ ，把方程5.5改写成另一种形式，可以给出平板试样的前沿速度

$$v = \frac{dX}{dt} = \frac{N_o^{(s)} D_o}{\nu N_B^{(o)}} \frac{1}{X} \quad (5.10)$$

因此，在其它条件都相同时，可以预言，颗粒尺寸随 (1) X ，(2) $N_B^{(o)}$ 成正比地增加，以及 (3) $1/N_o^{(s)} \propto (1/p_{O_2})^{1/2}$ 。

估计温度的影响是困难的，但是，显然，与长大速率比较，

形核速率受温度增加的影响更少，因此，氧化物颗粒尺寸随着内氧化温度的升高而增加。随着前沿渗透深度的增加，前沿速度最终会降到一点，从此溶质向正在长大的颗粒急速扩散，以至足以阻止新颗粒的形核。这样就导致颗粒长成细长的或针状的^[16]，例如图5.8。

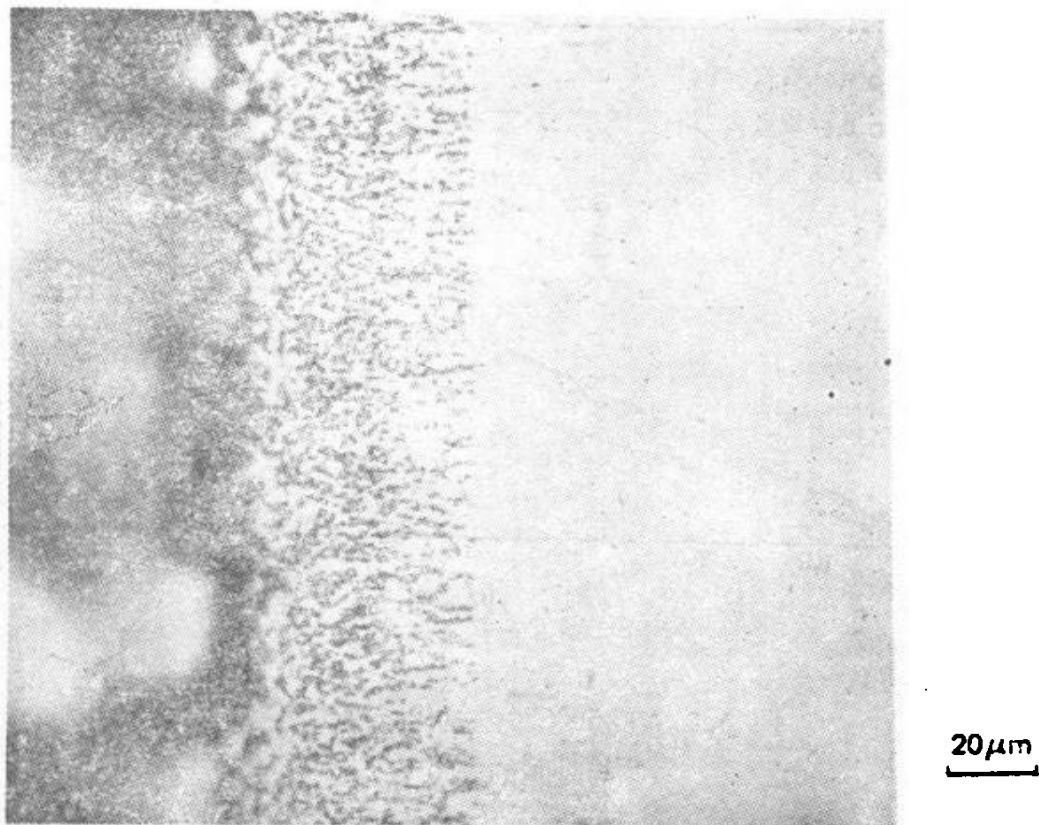


图 5.8 在900°C持续528小时后，Co-5% Ti合金内氧化形貌。未浸蚀

颗粒—基体界面自由能的影响往往被忽视，但它在内部氧化物的形核和粗化过程中是特别重要的。考虑一个形成球状晶核的典型形核问题。形成半径为 r 的晶核所发生的自由能变化为

$$\Delta G = 4\pi r^2 \sigma + \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v \quad (5.11)$$

式中 σ 为单位界面自由能， ΔG_v 为在反应期间形成的颗粒或析出

物单位体积的自由能变化。表面项、体积项和 ΔG 都作为 r 的函数绘在图5.9中。半径大于 r^* 的晶核倾向于自发地长大。

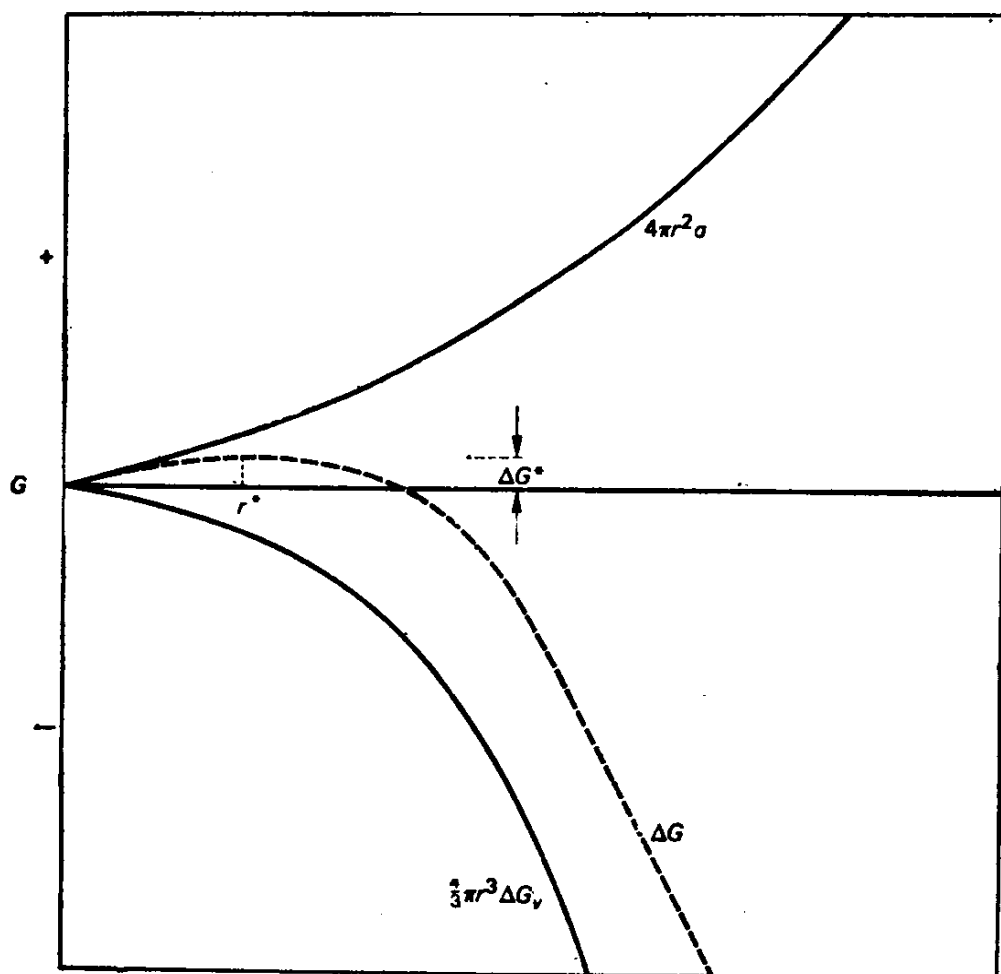


图 5.9 自由能—形核颗粒半径示意图

在 $r = r^*$ 时

$$\frac{d\Delta G}{dr} = 8\pi r^* + 4\pi r^{*2}\Delta G_v = 0 \quad (5.12)$$

解上式求出 r^* ，得

$$r^* = \frac{-2\sigma}{\Delta G_v} \quad (5.13)$$

代入方程5.11，得出形核激活能垒的高度 ΔG^*

$$\Delta G^* = 4\pi \frac{4\sigma^3}{\Delta G_v^2} - \frac{4}{3}\pi \frac{8\sigma^3}{\Delta G_v^3}\Delta G_v$$

$$= \left(16 - \frac{32}{3}\right) \pi \frac{\sigma^3}{\Delta G_v^2} = \frac{16}{3} \pi \frac{\sigma^3}{\Delta G_v^2} \quad (5.14)$$

正是 ΔG^* 值参与并决定形核率的值，正如根据绝对反应速率理论所进行的如下计算一样：

$$J = \nu C^* = \nu C_0 e^{-\Delta G^*/RT} \quad (5.15)$$

显然，由于形核率与一个指数量成正比，而该指数又取决于表面自由能的立方，这些参数会强烈地影响形核率，而颗粒尺寸会随着 σ 的增加而增加。由于界面自由能就是粒子粗化过程的驱动力，在粒子长大的阶段会更加觉察到它的影响。

同样，内氧化物的相对稳定性 ΔG^* 会影响 ΔG_v 和 $N_B^{(0)}$ ，较稳定的氧化物形核速率高，粒子尺寸小。

总之，内氧化物粒子尺寸是由许多因素决定的，当

- (1) 前沿渗透 X 越深，
- (2) 溶质浓度 $N_B^{(0)}$ 越大，
- (3) 氧溶解度越小， p_{O_2} 越低，
- (4) 温度越高，
- (5) 粒子—晶格界面自由能越高，
- (6) 氧化物稳定性越小，

则形成的粒子尺寸越大。

这些预测已经在少数关于颗粒形态的论文^[15~18]中得以证实。

5.3.4 从内氧化向外氧化的转变

方程5.10表明内氧化区的渗透速度随着 $N_B^{(0)}$ 的增加和 $N_O^{(s)}$ 的降低（即 p_{O_2} 降低）而降低。因而合金中存在一个极限溶质浓度，高于这个浓度，B向外扩散，溶质浓度大到足以形成一个 BO_v 的连续阻挡层并使内氧化停止。这种向外氧化的转变是设计铁、镍和钴基工程合金的基础，这种合金含有足够高的溶质浓度，如铬、铝或硅等，以产生稳定的、缓慢长大的氧化物，如 Cr_2O_3 、 Al_2O_3 或 SiO_2 外层，使金属基体免受氧化。这个过程被称为选择性氧化，对此还将进一步讨论。但它正是从内氧化向外氧化转变的基

础。Wagner^[19]曾对这个问题做过分析。考查图5.10所示的浓度剖面图。内氧化区的渗透深度可以表达为（见附录A）

$$X = 2\gamma(D_0 t)^{1/2} \quad (5.16)$$

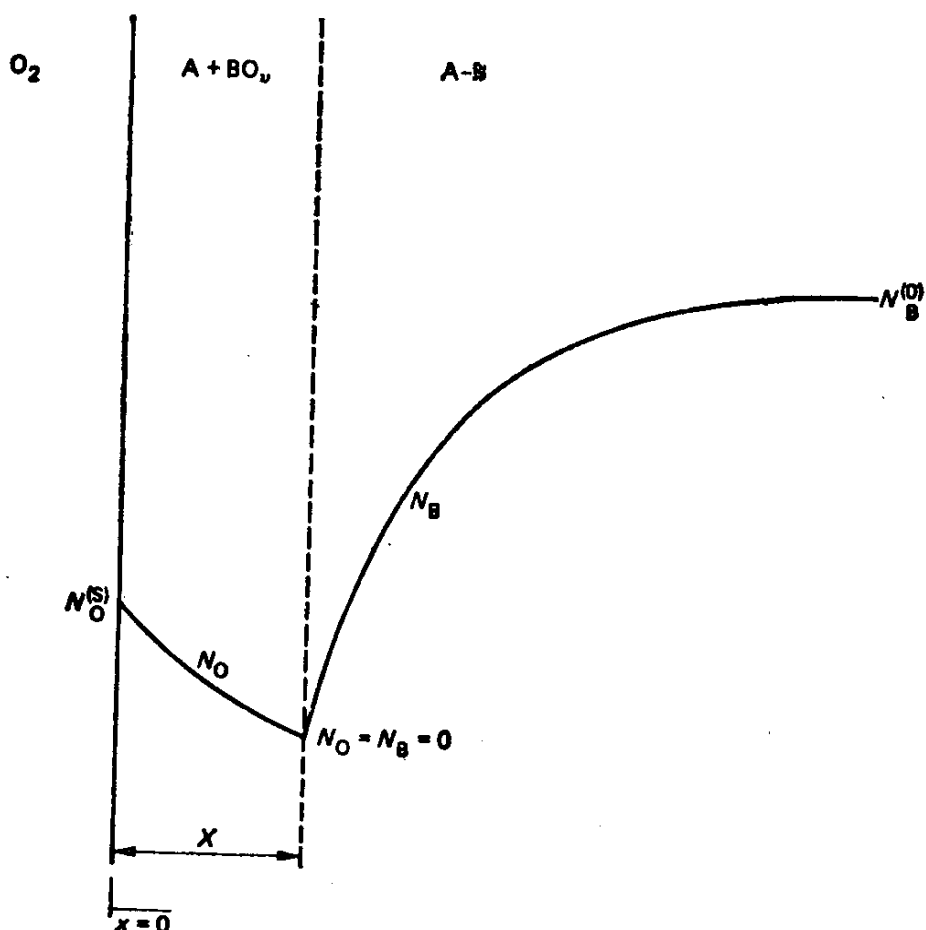


图 5.10 A—B合金内氧化浓度剖面图

氧通过内部氧化区扩散的斐克第二定律是

$$\frac{\partial N_O}{\partial t} = D_0 \frac{\partial^2 N_O}{\partial x^2} \quad (5.17)$$

初始条件为

$$\begin{aligned} t=0 \quad N_O &= N_O^{(s)} \quad (\text{当 } x \leq 0) \\ N_O &= 0 \quad (\text{当 } x > 0) \end{aligned}$$

边界条件为

$$t > 0 \quad N_O = N_O^{(s)} \quad (x=0)$$

方程5.17的解为 (详见附录 A)

$$N_O(x, t) = N_O^{(s)} \left[1 - \frac{\operatorname{erf}\left(\frac{x}{2(D_O t)^{1/2}}\right)}{\operatorname{erf}\gamma} \right] \quad (5.18)$$

同样, B 及向扩散的斐克第二定律是

$$\frac{\partial N_B}{\partial t} = D_B \frac{\partial^2 N_B}{\partial x^2} \quad (5.19)$$

初始条件是

$$\begin{aligned} t=0 \quad N_B &= 0 & (x < 0) \\ N_B &= N_B^{(0)} & (x > 0) \end{aligned}$$

因此, 解方程5.19可得

$$N_B(x, t) = N_B^{(0)} \left[1 - \frac{\operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2(D_B t)^{1/2}}\right)}{\operatorname{erfc}(\theta^{1/2} \gamma)} \right] \quad (5.20)$$

式中 $\theta = D_O / D_B$ 。

如果 f 代表内氧化区中 BO_v 的摩尔分数, V_m 代表 BO_v 的摩尔体积, 那末, f/V_m 就是浓度, (单位体积摩尔数), 而在一个体积元 $A dx$ 中的摩尔数为 $(f/V_m) A dx$, 其中 A 为扩散的横截面积。由于 B 的扩散来自试样内部, 即对于 $x > X$, $(f/V_m) A dx$ 必须等于在时间 dt 内到达 $x = X$ 处的 B 的摩尔数。因此

$$\frac{f A dx}{V_m} = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \left[\frac{A D_B}{V_m} \frac{\partial N_B}{\partial x} \right]_{x=X+\epsilon} dt \quad (5.21)$$

代入方程5.16和5.20得到一个浓度系数 α

$$\alpha = \frac{f}{N_B^{(0)}} = \frac{1}{\gamma \pi^{1/2}} \left(\frac{D_B}{D_O} \right)^{1/2} \frac{\exp(-\gamma^2 \theta)}{\operatorname{erfc}(\gamma \theta^{1/2})} \quad (5.22)$$

这里有一个很有趣的情况, $D_O N_O^{(s)} \ll D_B N_B^{(0)}$, 也就是说, 氧的渗入量远小于 B, 由于积 $\gamma \theta^{1/2} \ll 1$, 所以

$$\alpha = \frac{2\gamma}{\pi} \left[\frac{N_B^{(0)} D_B}{N_O^{(s)} D_O} \right] \quad (5.23)$$

α 值较大时, 可以预料内氧化物横向长大并聚集成连续层, 即转变为外氧化。图5.11示出了在Co-7.5%Ti合金中发生的这一过程^[16]。Wagner指出, 当氧化物体积分数 $g = f(V_{ox}/V_m)$ 达到临界值 g^* 时, 由形成内氧化转向形成外氧化锈层。重新整理方程5.23就给出外氧化的准则

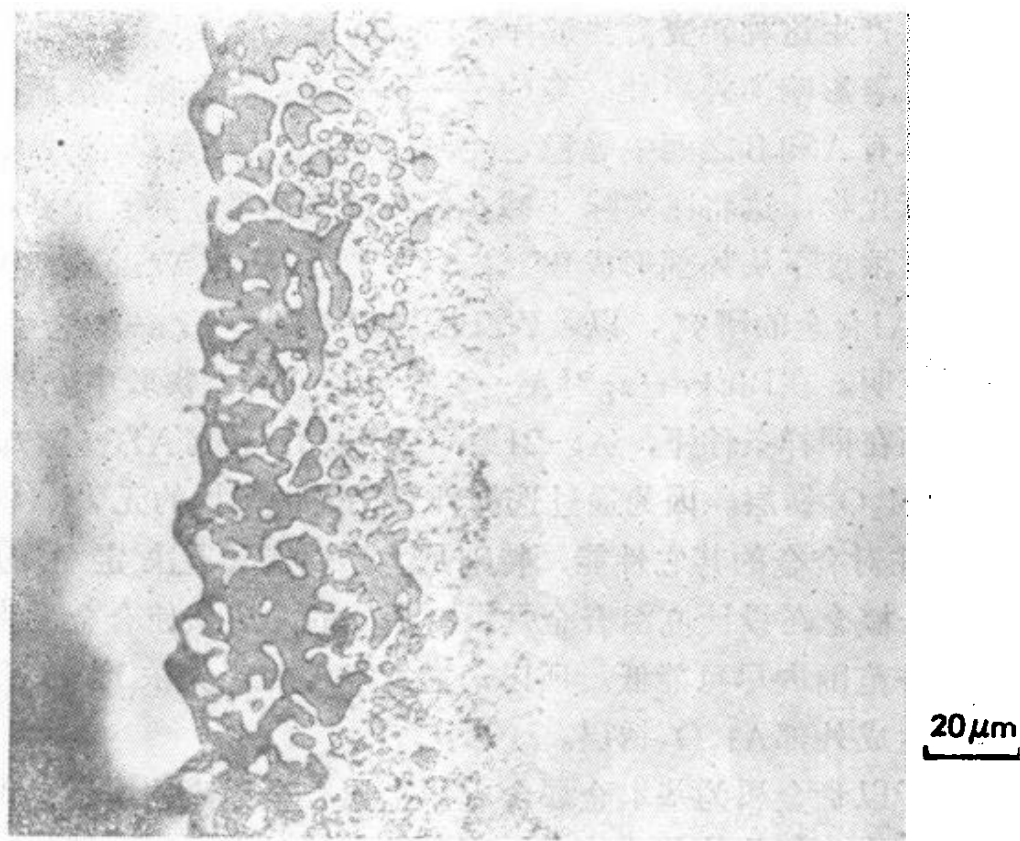


图 5.11 在900°C528h条件下, 内氧化的Co-7.5%Ti合金由内氧化向外氧化的转变, 未浸蚀

$$N_B^{(0)} > \left[\frac{\pi g^*}{2\nu} N_O^{(S)} \frac{D_O V_m}{D_B V_{ox}} \right] \quad (5.24)$$

从方程5.24可以预测出, 改变暴露条件将怎样影响赖以产生外氧化层的溶质浓度。降低氧向内通量的一些因素, 如较低的氧浓度 (即较低的 p_{O_2}) 和增加B向外的通量因素, 如合金冷加工 (通过增加短路扩散来增加 D_B), 能使过程在低溶质浓度下向外氧化转变。Rapp^[26]对Wagner关于Ag-In合金的理论进行了研究。发现在 $p_{O_2} = 1 \text{ atm}$ 和 $T = 550^\circ\text{C}$ 时, 在 $g^* = 0.30$ ($N_{In} = 0.16$) 时发生

向外氧化的转变。尔后Rapp应用这个值来预测降低 p_{O_2} (降低 $N_2^{(S)}$) 对转变所需铟浓度的影响。方程5.24和试验值之间符合得极好。Rapp的实验还提供了由于冷加工使 D_B 增加, 从而影响向外氧化转变的间接证据。在暴露条件下, 观察到含6.8%In, 外面做有标记的试样经受向形成外氧化物 In_2O_3 的转变, 要使样品表面不变形, 产生这种转变需要试样含15%的In。

能显著影响向外氧化转变的另一个因素是存在第二溶质, 其氧化物具有A和B之间中等稳定性。如果 p_{O_2} 大到足以形成第二溶质的氧化物, 这将在实际上减少向内的氧通量, 并且允许在较低的溶质浓度下从外部形成 BO_x 。这一概念曾为Wagner^[21]对Cu-Zn-Al合金的研究, 以及Pickering^[22]对Ag-Zn-Al合金的研究所证明。在Pickering对Ag-3原子%Al合金实验中发现内氧化, 而在同样条件下, Ag-21原子%Zn-3原子%Al合金却生成外部 Al_2O_3 锈层。因为通过选择性氧化提供保护的元素(例如Al)往往对合金的其它性能, 特别是力学性能具有决定性的影响, 这一概念在设计高温合金是很有用处的, 应该使合金元素浓度在允许范围内尽可能低。所以, 通过加入相当大浓度的Zn, 可促使生成外部 Al_2O_3 锈层。

由于以贵金属为基本金属含有贱金属合金元素的体系提供了可供研究合金氧化的某些特点, 而又没有同时生成两种氧化物的复杂性, 因此, 我们首先考虑这些体系。原则上讲, 只要环境氧分压低于较贵组分形成最低价氧化物所需的压力, 那末, 任何一种合金系都可用这种方法研究。

5.4 贱金属为基本金属, 含有贱金属合金元素的体系

这一类代表着最常使用的, 而且必须考虑可以形成两种或更多种氧化物的体系。这类合金的氧化原理将通过具体例子加以阐述。

5.4.1 Cu-Be合金

稀的Cu-Be合金在氧或空气中氧化, 导致溶质内氧化生成

BeO颗粒，以及Cu基体外部氧化形成 Cu_2O ，在某些情况下， Cu_2O 上还覆盖一层CuO。BeO颗粒不能和 Cu_2O 进一步反应生成三元氧化物。Maak^[23]分析了图5.12中列举的过程动力学，图中为假想的A-B合金，能生成两种氧化物AO和 BO_y 。分别以X和Y代表时刻 t 时的内氧化前沿和锈层—金属界面的位置，两者均从原始合金表面开始测量，该表面取为 x 的原点。显然，把

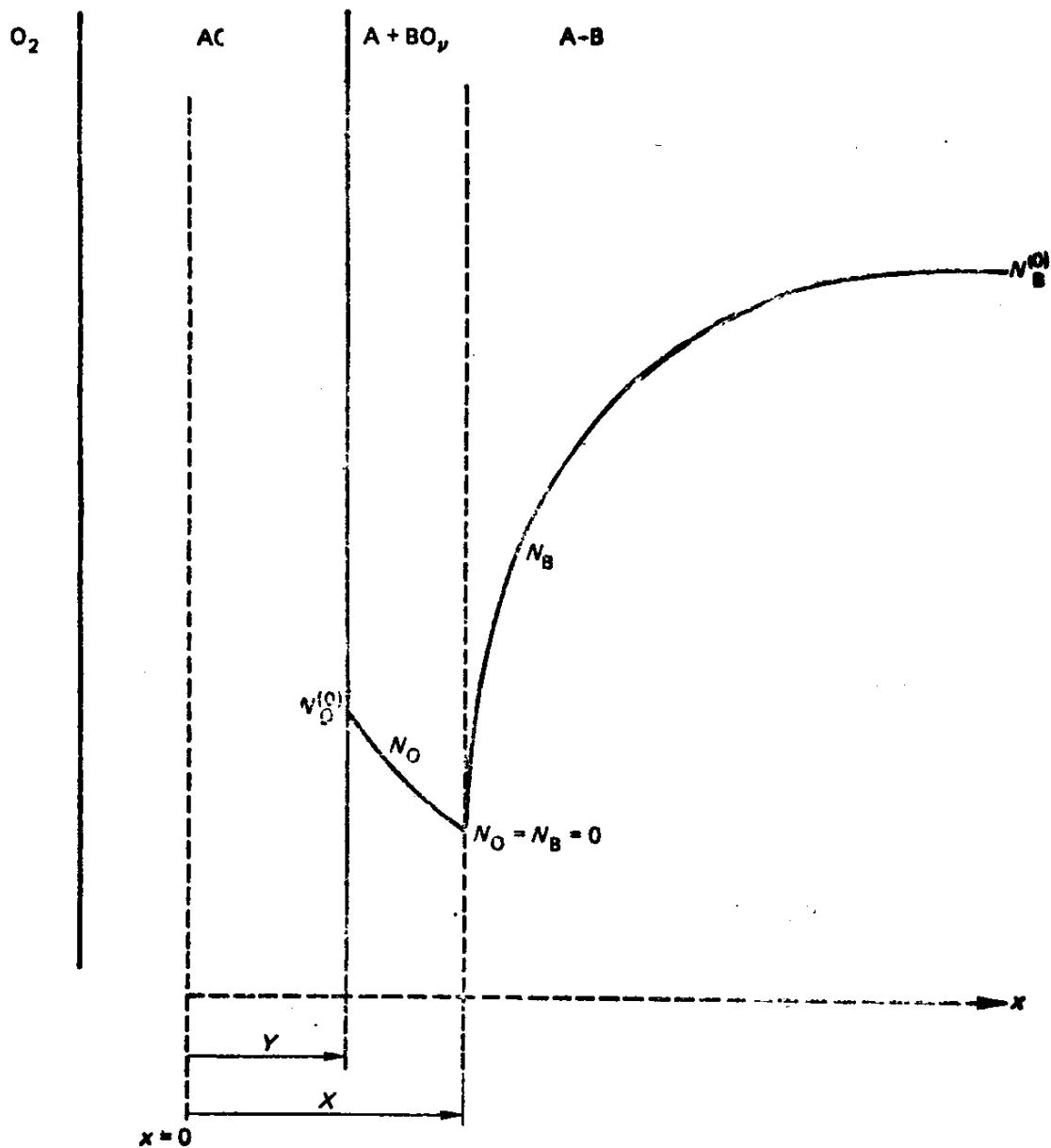


图 5.12 Cu-Be型合金氧化浓度剖面示意图

方程5.17和5.19应用于这个问题时, 式5.17应满足下列条件

$$N_o = 0 \quad (x > X, t > 0)$$

$$N_o = N_o^{(s)} \quad (x = X, t > 0)$$

式5.19应满足下列条件

$$N_b = 0 \quad (x \leq X, t < 0)$$

$$N_b = N_b^{(0)} \quad (x \geq 0, t = 0)$$

假定A氧化的抛物线为

$$Y = (2k_c t)^{1/2} \quad (5.25)$$

从附录A中, 设

$$X = 2\gamma(D_o t)^{1/2} \quad (5.26)$$

在这种情况下, 式5.17的解为

$$N_o(x, t) = N_o^{(s)} \left[\frac{\operatorname{erf} \gamma - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2(D_o t)^{1/2}} \right)}{\operatorname{erf} \gamma - \operatorname{erf} \left(\frac{k_c}{2D_o} \right)^{1/2}} \right] \quad (5.27)$$

解5.19得

$$N_b(x, t) = N_b^{(0)} \left[1 - \frac{\operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2(D_b t)^{1/2}} \right)}{\operatorname{erfc}(\gamma \theta^{1/2})} \right] \quad (5.28)$$

由于内氧化产物 BO_v 的定组成要求在内氧化前沿处, 氧和溶质的通量相等, 即

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0} \left[-D_o \left(\frac{\partial N_o}{\partial x} \right)_{x=X-\epsilon} = \nu D_b \left(\frac{\partial N_b}{\partial x} \right)_{x=X+\epsilon} \right] \quad (5.29)$$

将方程5.27和5.28代入方程5.29, 得

$$\frac{N_o^{(s)} D_o^{1/2} \exp(-\gamma^2)}{\operatorname{erf} \gamma - \operatorname{erf} \left(\frac{k_c}{2D_o} \right)^{1/2}} = \frac{\nu N_b^{(0)} D_b^{1/2} \exp(-\gamma^2 \theta)}{\operatorname{erfc}(\gamma \theta^{1/2})} \quad (5.30)$$

在一般情况下, $N_o^{(s)} \ll N_b^{(0)}$, $\gamma \ll 1$, 以及

$$\frac{Y}{2(D_0 t)^{1/2}} = (k_0/2D_0)^{1/2} \ll 1$$

重新整理5.30可得

$$X(X-Y) = \frac{N_0^{(s)} D_0}{\gamma N_B^{(0)}} 2t \frac{1}{\pi^{1/2} (\gamma \theta^{1/2}) \exp(\gamma^{1/2} \theta) \operatorname{erfc}(\gamma \theta^{1/2})} \quad (5.31)$$

认真地测量作为时间函数的 X 和 Y 值, 可使方程5.31用于计算氧在A中的渗透率。但由于锈层—金属界面的多孔性, 计算结果往往有些不够精确。Maak的分析方法还可推广到描述两个内氧化前沿同时向合金中运动的情况^[16]。

5.4.2 Ni-Cr合金

许多研究人员发表了有关Ni-Cr合金氧化行为的大量研究成果。Ni-Cr合金中, Cr含量低的合金表现出铬的内氧化, 它在几乎纯Ni的基体内形成 Cr_2O_3 岛状物。形成一个NiO外锈层和一个含有 NiCr_2O_4 岛的NiO内层 (有时是多孔的), 如图5.13所示。

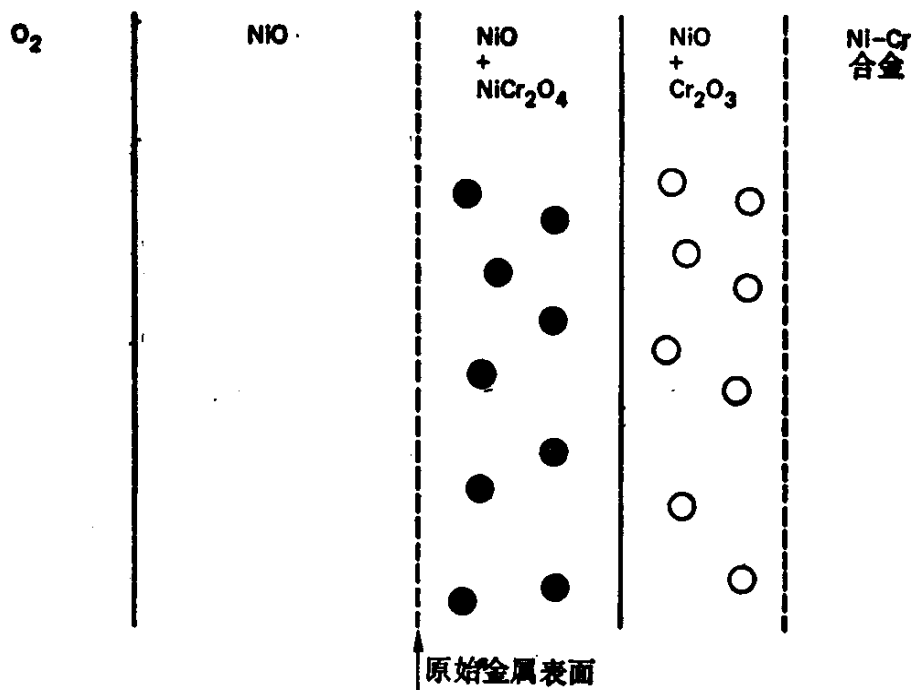
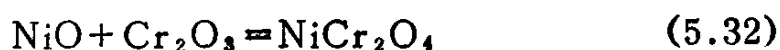


图 5.13 稀Ni-Cr合金氧化形态示意图

双内层由NiO和某些溶解的Cr所组成，Cr提供了附加的阳离子空位，因而增加了Ni离子在这一区域中的迁移率。这种掺杂效应（在附录B中有解释）导致观察到的氧化速率常数增加（与纯Ni比较），由于在内氧化区中，多余的氧固定在 Cr_2O_3 中，也使Ni氧化速率常数增加。

随着外氧化层向金属中推进，内氧化的 Cr_2O_3 岛便被NiO吞没，固态反应的结果生成了 NiCr_2O_4



在所有情况下，这些 NiCr_2O_4 岛都作为第二相保留在锈层中，但在大多数低铬合金中小岛的存在范围指示出原始金属表面的位置。

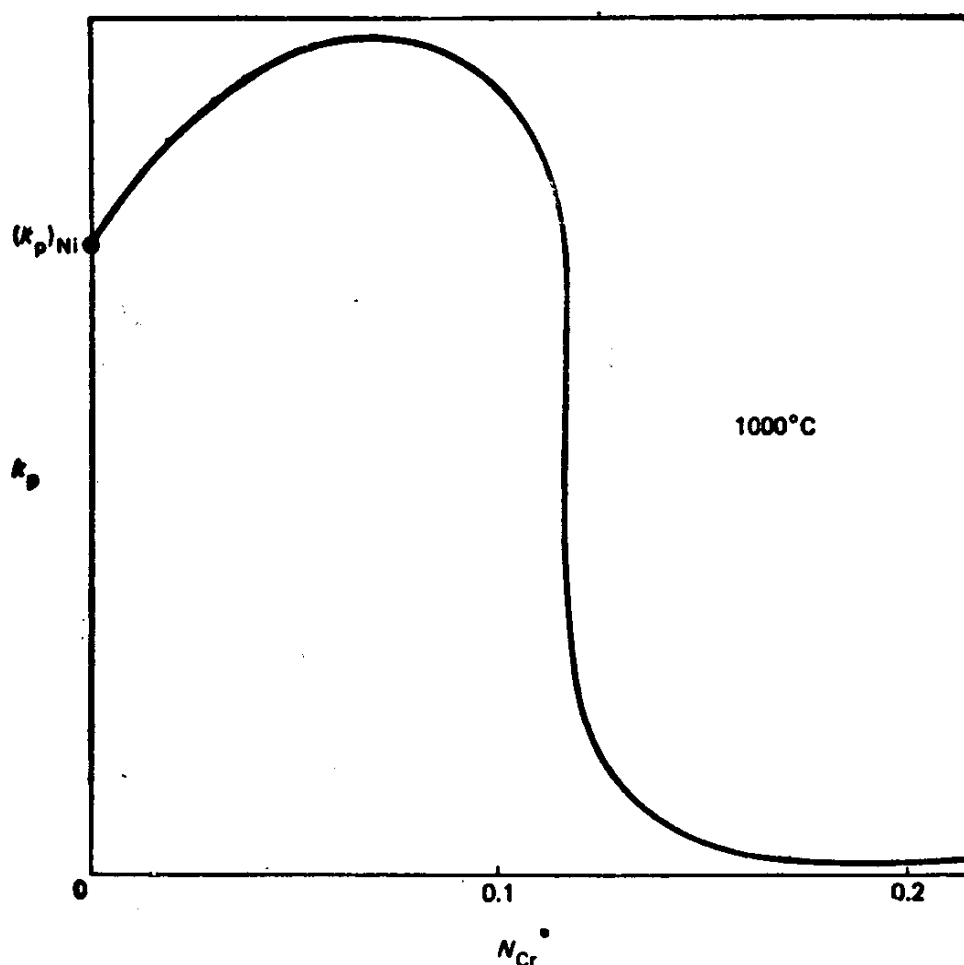


图 5.14 Ni-Cr合金氧化抛物线速率常数与Cr含量的关系

由于阳离子通过 NiCr_2O_4 尖晶石扩散比通过 NiO 慢得多，在锈层中的这些尖晶石岛对向外迁移的 Ni 离子扩散起阻挡作用。因此，随着合金铬含量的增加，增加了尖晶石体积分数，而减少了通过锈层的总 Ni 通量，并且使速率常数开始下降。最终，随着 Cr 含量进一步增加，如 1000°C 时大约增加到10%，氧化模式发生变化，就象在 Ag-In 合金中一样，产生一个完整的 Cr_2O_3 外部锈层。当铬为10%或更高时，氧化速率突然下降，下降的值 Cr 比 Ni 更典型，如图5.14所示。

上述有关 Cr 含量作用的讨论适用于稳态氧化。事实上，对一种清洁合金的表面，铬浓度甚至仍超过临界值，当把它的表面暴露在氧化性气氛中时，除镍的氧化物外，也形成铬的氧化物。因为含 Ni 氧化物的长大比 Cr_2O_3 更迅速，在形成 Cr_2O_3 连续层之前，可能生成大量的 NiO 和 NiCr_2O_4 。这种现象称为非稳态氧化，对于在给定气氛中，体系形成两种以上成分的氧化物时，自由能变化为负值。几乎所有这样的合金系都可能发生上述现象。非稳态氧化的特性是往往影响只生成最稳定氧化物的最终选择性氧化过程。凡能促进选择性氧化的因素均能降低非稳态氧化周期。例如，可以看到，对高 Cr 合金，降低氧压及暴露冷加工合金， Ni-Cr 合金中富 Ni 氧化物的量较少。

当合金铬含量在临界值附近时， Cr_2O_3 锈层所具有的保护作用是不能持久的，这是因为铬的选择性氧化，造成锈层中有些地方的铬含量低于上述临界值，这就使该处的合金裸露出来。因此，氧化物层的任何破裂和机械损伤都会暴露出一个低铬含量的合金表面，该处合金将遭受内氧化，并且形成 NiO 锈层，使相应的氧化速率增加，如图5.15所示。实际上，使合金回到了非稳态氧化阶段。

通常，可以看到被选择氧化的元素的贫化现象，前面曾提到的 Ni-Pt 合金就是一例，还可以用图5.16所示的 Ni-50\%Cr 合金做例子。由于这些合金含有两个相：一个是富 Ni 的面心立方基体；一个是富 Cr 的体心立方脱溶物，贫铬区的轮廓已为富 Cr 第

二相溶解深度清楚地勾画出来。被选择氧化的元素贫化程度，取决于很多因素：最重要的是该元素的浓度、锈层的生长速率和合金的互扩散系数等。由于这种贫化效应，以Ni-Cr系为基的抗氧化合金，通常至少要含18~20%的Cr。

5.4.3 Fe-Cr合金

如同前面一样，为了便于考虑问题，我们按Cr含量增加的次序来研究Fe-Cr系。在低Cr含量时未发现内氧化区。这是因为外氧化物层的形成速率极快，以至使内氧化区的厚度小得可以忽略不计。根据Fe-Cr-O相图来恰当地描述Fe-Cr合金系的氧化，见图5.17所示。三菱晶系的氧化物 Fe_2O_3 和 Cr_2O_3 表现为一个连

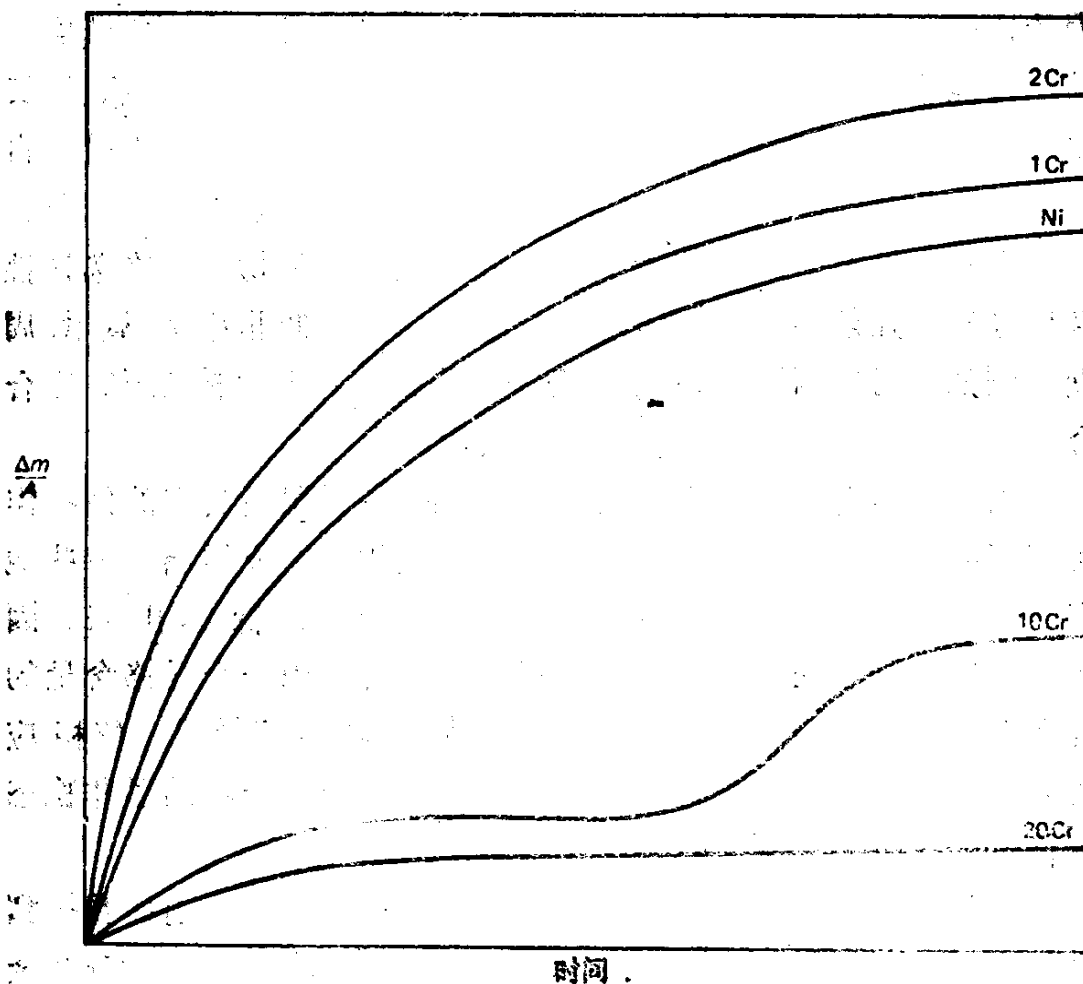


图 5.15 不同Cr含量的Ni合金的质量变化—时间曲线

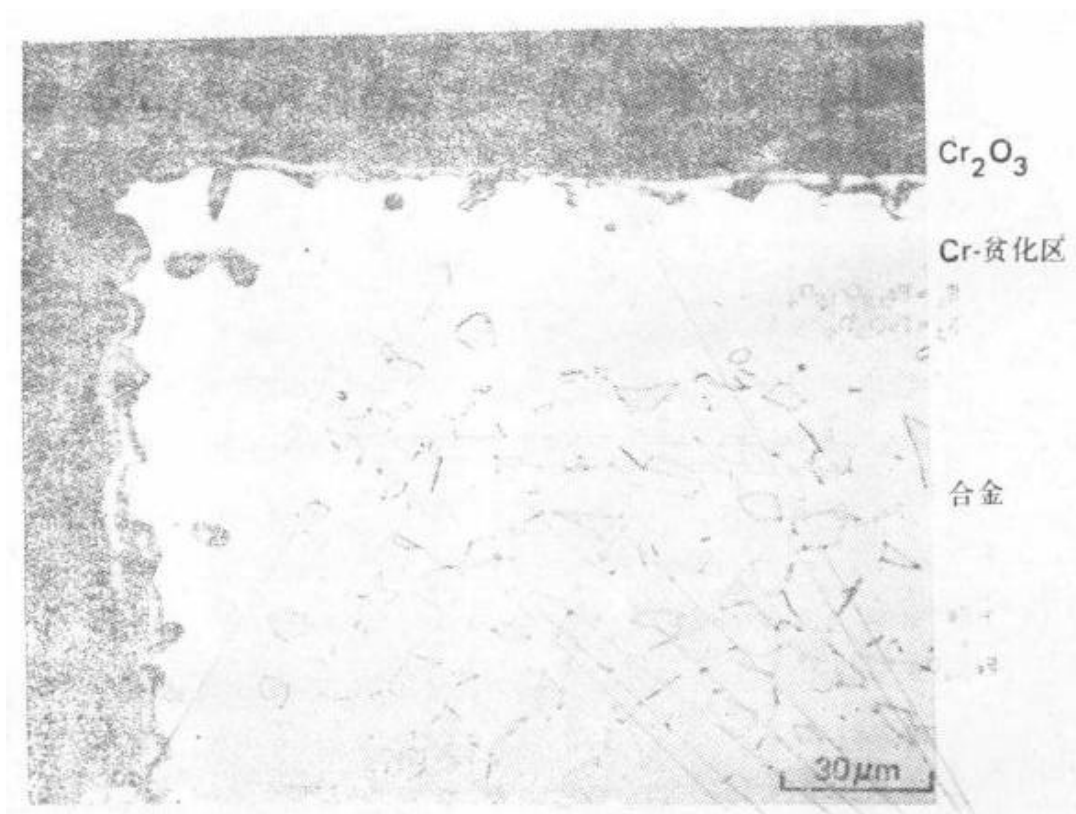


图 5.16 Ni-50Cr合金在1100°C氧气中氧化21小时的贫铬区

续的固溶体系列。铁和铬的氧化物反应生成尖晶石，它又和 Fe_3O_4 形成固溶体。

在Cr含量低时，表面上不但形成富Cr氧化物，还形成Fe的氧化物。某些铬还会溶入FeO相中，但由于尖晶石的稳定性，在Fe-Cr合金情况下，其溶解度是有限的，见图5.18。而且，在含有大量缺陷的p-型FeO中，稍多一些空位也是不明显的。因而，很少观察到速率常数的增加。当Cr含量增加时， Fe^{2+} 离子就逐渐被 FeCr_2O_4 岛状物所堵塞，与 Fe_3O_4 层厚度比较，FeO层相应变薄。在这个阶段，反应速率仍然很快，几乎与典型纯铁的速率相同。当Cr含量进一步增加时，产生一种混合尖晶石锈层 $\text{Fe}(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_4$ ，其抛物线速率常数较低。显然，在这类氧化物中，与 Cr^{3+} 离子比较，铁离子更容易迁移，在锈层的外表面，在相当长时间内可以检测到相当纯的铁的氧化物，这时氧化速率是由铁离子通过内侧混合尖晶石层的扩散所控制。

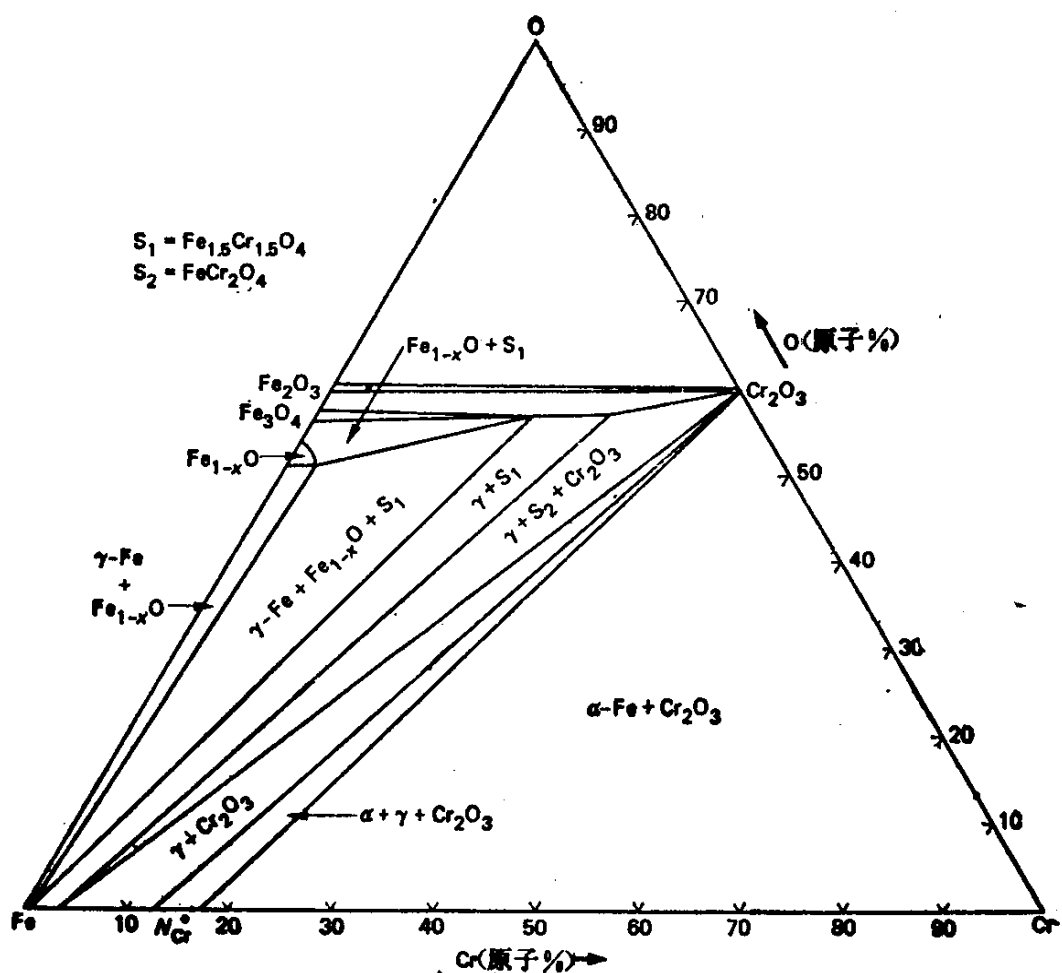


图 5.17 在1200°C时Fe-Cr-O相图的等温截面

当Cr浓度大于 N_{Cr}^* 时，见图5.17，开始形成一个 Cr_2O_3 的外部氧化物层，同时伴随着抛物线速率常数下降。但除非Cr含量超过 N_{Cr}^* ，否则无法获得永久性的保护层。大多数为耐热目的而设计的Fe-Cr系合金均含有大于20%的Cr。应该强调指出，通常含8%Ni-18%Cr的不锈钢只是为耐含水环境腐蚀而研制的，并没有考虑它的耐高温氧化，两者是有差别的。实际上，Fe-Cr系不宜用作长期暴露的抗高温氧化合金的基体，这是因为形成了菱晶系的氧化物—— Fe_2O_3 - Cr_2O_3 固溶体。即使Cr含量很高，铁离子仍会溶入 Cr_2O_3 层，并且迅速扩散通过这一氧化物层，最终形成一个相当纯的铁的氧化物外层。图5.19示出了Fe-25%Cr在

1150℃条件下氧化24h的合金表面。可以看到 Fe_3O_4 的隆起部分

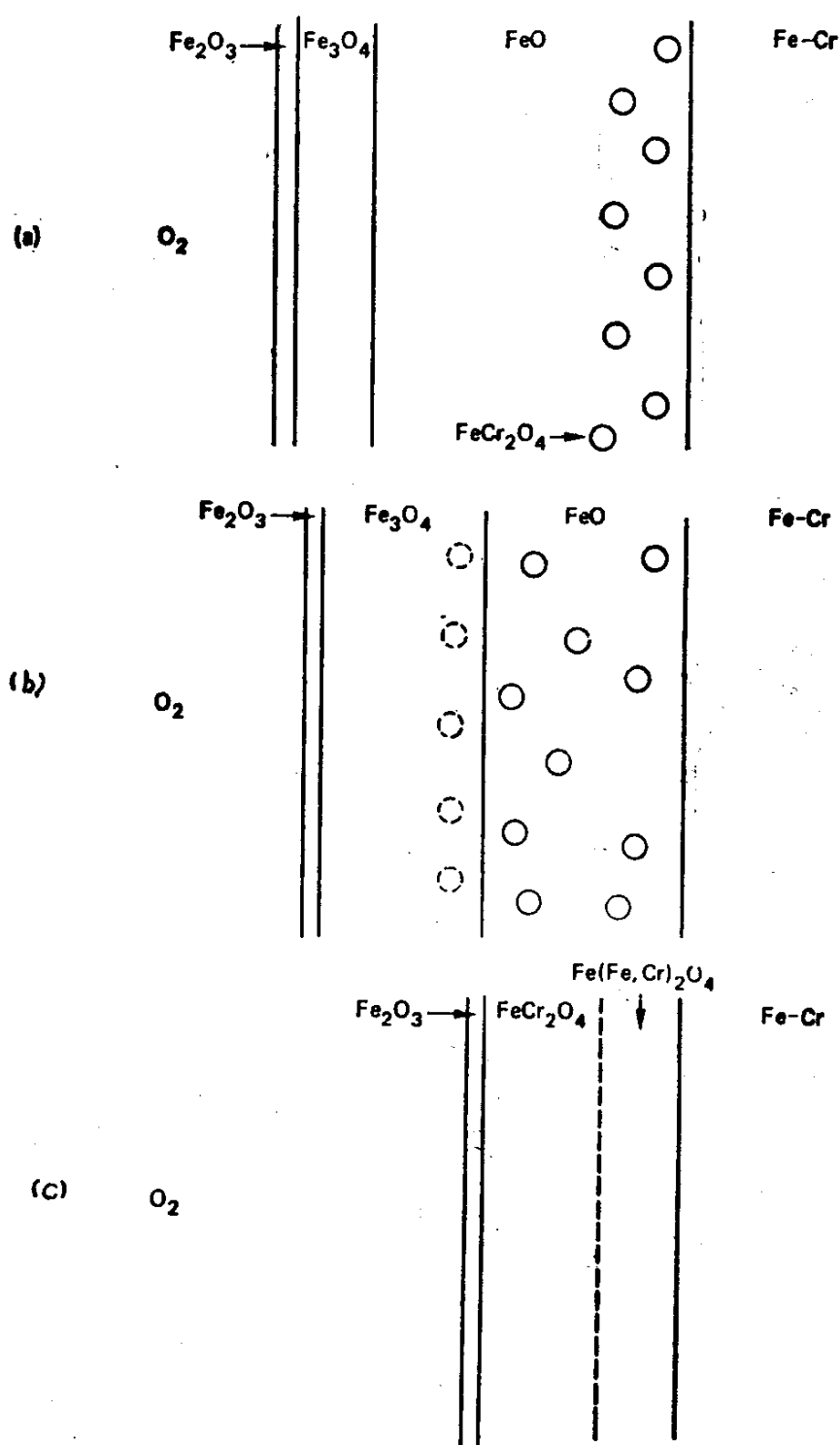


图 5.18 氧化物形态示意图

(a) Fe-5Cr; (b) Fe-10Cr; (c) Fe-15Cr

(A) 穿过 Cr_2O_3 锈层 (B) 伸出。实际上, 如果不加入其它合金元素以避免伴随 σ 相形成而产生的合金脆性, 就无法使用铬含量高于 20~25% 的 Fe-Cr 合金。

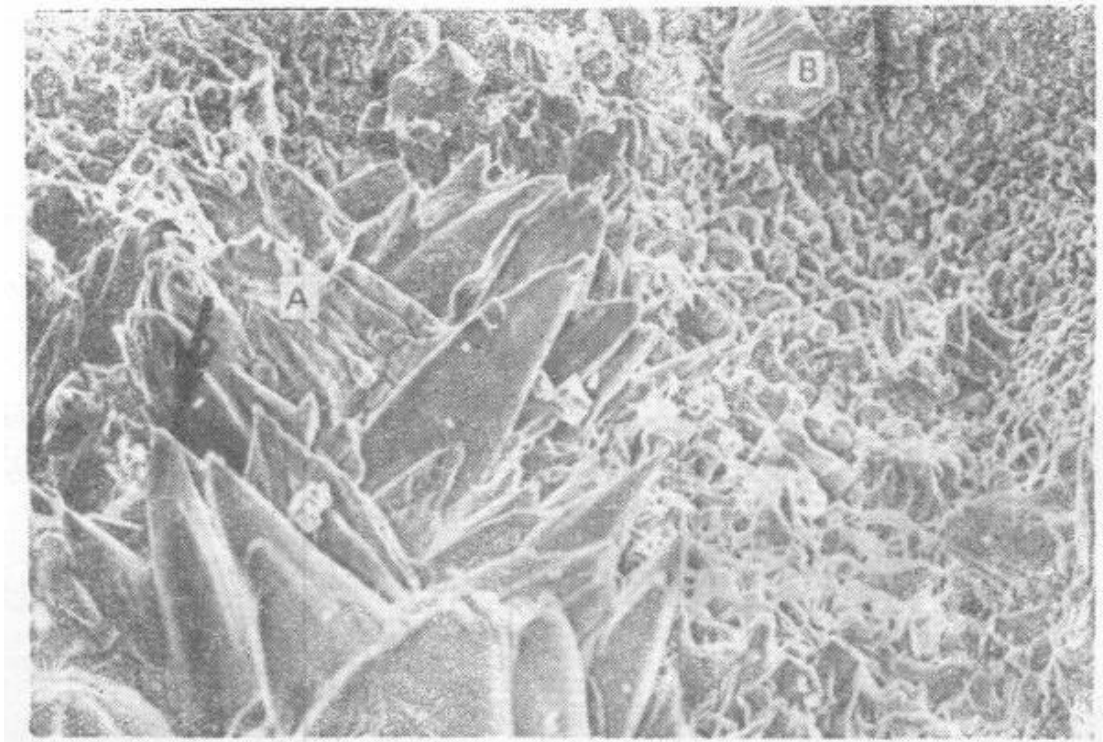


图 5.19 Fe-25Cr合金在1150°C氧化24h后的锈层—气相界面

5.4.4 Fe-Si合金

正如Fe-Cr合金一样, 由于相同的理由, Fe-Si系通常不存在内氧化。Fe-Si系的氧化物包括 SiO_2 , 它和 FeO 、 Fe_3O_4 和 Fe_2O_3 形成硅酸盐 Fe_2SiO_4 。

在硅含量低时, 在合金表面上形成 SiO_2 。显然, 它的分布是很细小的, 但并不是被向前推进的氧化铁锈层所包围, 而是遍及合金表面并聚集起来。与此同时, SiO_2 和 FeO 反应生成铁橄榄石 Fe_2SiO_4 , 当这种粒子变得较大时, 则被氧化物锈层吞没。这些铁橄榄石小岛象标记一样存在于 FeO 锈层中, 但它不能给出原来的合金—锈层表面的精确位置。实际上, 常常可以看到铁橄榄石呈平行于金属表面的条状物存在, 如图5.20所示。

为了形成一个连续的保护性的 SiO_2 锈层，可以提高硅的含量。但是，在达到这一浓度时，由于形成金属间化合物，合金在力学上变得不稳定了。

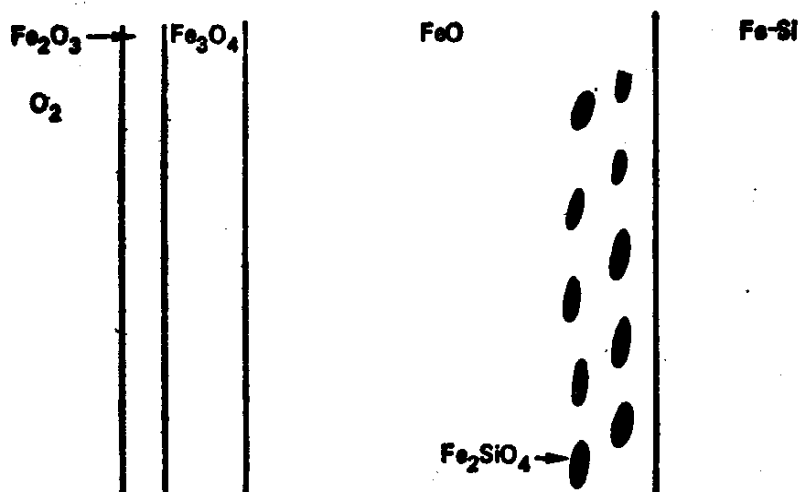


图 5.20 在稀Fe-Si合金上形成的锈层示意图

通过减小或防止外部锈层向内移动，可以使Fe-Cr合金和Fe-Si合金表现出内氧化特点。这一点可通过实验加以验证。先把试样在空气中氧化生成锈层，然后再把它封装在真空之中。如此交替进行，可以在金属—锈层界面发生分离之处，通常是在棱角处，观察到内氧化。

在迄今所讨论的系统中，合金元素与氧的反应能力要比对基本金属大得多，因此，它倾向于偏析出来与氧优先形成氧化物。对于以内氧化为主要反应特征的合金，合金元素几乎全部偏析出来导致基体内合金元素严重不足。而对于只形成外锈层的情况，虽然这种偏析倾向仍很严重，但通常并不导致金属相内合金元素严重贫化，除非合金互扩散系数非常小。而且在可以预期仍会存在有内氧化的条件下，由于外部锈层形成速率快，可把内氧化区的厚度减到可以忽略的程度，因此，在合金里并不产生合金元素贫化层。

当合金元素比基本金属贵的情况下，可按性能和形貌进一步分类。具有重要经济价值的Fe-Cu系就是一例。

5.4.5 Fe-Cu合金

在Fe-Cu合金氧化时，铜不进入氧化物相，它留在金属中并且富集，在锈层—金属界面处形成一个富铜的边框。随着合金的不断氧化，这个富集过程继续下去，直到超过该温度下铜在铁中的溶解度极限、从而在金属—锈层界面上，发生第二个金属富铜相析出为止。如果氧化温度低于铜的熔点，这种第二相为固相，由于它在铁中溶解度小，从而可作为铁扩散的障碍物导致氧化速率减小。

然而，如果氧化温度高于铜的熔点，则新的析出相为液相，随后，该液相沿合金晶界向内渗入。在含铜轴承钢轧制前的加热中可能产生这种情况。铜可能作为从高炉铁矿石中微量铜矿还原出来的杂质、或重熔含铜的轴承废钢以及为改善耐腐蚀性能而有意加入的合金元素等而存在于钢中。这种钢在随后轧制时，液相渗入晶界，使其无法承受剪切或拉应力，从而钢的表面张开或出现裂纹。所得到的扁坯、方坯或钢锭通常都无法进行加工，必须报废或返回重新做表面处理。这种情况称为热脆。钢中存在其它较贵的元素，如锡、砷、铋和锑等，它们也和铜一样富集，降低第二相熔点，因而也促进热脆，从而使情况更加恶化。

热脆问题可以用几种方法加以解决。首先，可以监测向炼钢炉中加料时的铜含量，必要时可以用铁水或生铁稀释炉料。其次，可以编制有关二次加热程序的时间—温度谱，以使材料暴露在敏感温度下的时间尽可能缩短。第三，在很高温度下加热，以引起铜的反扩散，这种反扩散可能比表面氧化速度还快，因此，表面不可能建立足以引起热脆的铜浓度。采用这种方法，由于表面氧化引起的损失太大，因此，它不是一种常用的方法。最后，镍（也会产生富集）的存在，使表面层富集的铜溶解度增加，因而延缓了铜的析出。换句话说，析出相可以是富镍相并且不是液相。这些方法中的前两项，即限制铜含量和严格控制加热工艺是

最有利的，通常也是在经济上唯一可行的方案。

5.4.6 Nb-Zr型合金

加少量锆的铌合金，外部氧化物层为富铌氧化物，锆产生内氧化。这类合金与稀Ni-Cr合金或Cu-Be合金等稍有不同，其外部富Nb锈层呈线性长大，而不是抛物线速率。Rapp和Colson^[27]分析了这种过程的动力学。分析结果表明，这种过程包含一个伴随锈层线性长大的由扩散控制的内氧化过程，即一个超线性过程。在稳态下，预测了在锈层—金属界面下内氧化区渗透深度的极限值。Rapp和Goldberg^[28]以后证实了对Nb-Zr合金的预测。

5.4.7 Ni-Co合金

这类合金的氧化方式与纯镍类似，这是因为CoO仅比NiO稍微稳定些，并且这两种氧化物生成单相固溶体锈层。但合金的氧化速率比纯镍稍快，可以观察到穿过氧化物层的阳离子偏析。这种偏析示于图5.21^[29]中，它给出了合金和锈层中钴浓度的剖面图。在靠近锈层—气相界面处钴浓度上升，这是由于在通过氧化物晶格时，钴离子比镍离子有更高的迁移率。引起钴离子有较高迁移率的原因有二：其一是在CoO中有比NiO更高的阳离子空位浓度，其二是钴离子的迁移激活能较低。后一个因素与根据在密堆氧阴离子晶格中阳离子在八面体和四面体处的能量差计算是一致的^[30]。从一个八面体间隙到下一个空着的八面体间隙，最容易扩散的通路可以想象为是通过一个中间的四面体间隙。它表明，为什么能量差影响阳离子激活能。由于富钴氧化物不仅具有较高的阳离子空位浓度，而且具有较低的运动激活能，所以靠近锈层—气相界面的CoO浓度上升是氧化物层具有较高的生长速率的原因。

Wagner^[31]分析了，由于迁移率不同，阳离子通过单相锈层的再分配，以及合金成分对锈层长大速率的综合影响。Bastow等^[32]测定了某些Ni-Co合金的氧化物层生长速率和浓度剖面图，发现所得结果与Wagner模型符合得很好。

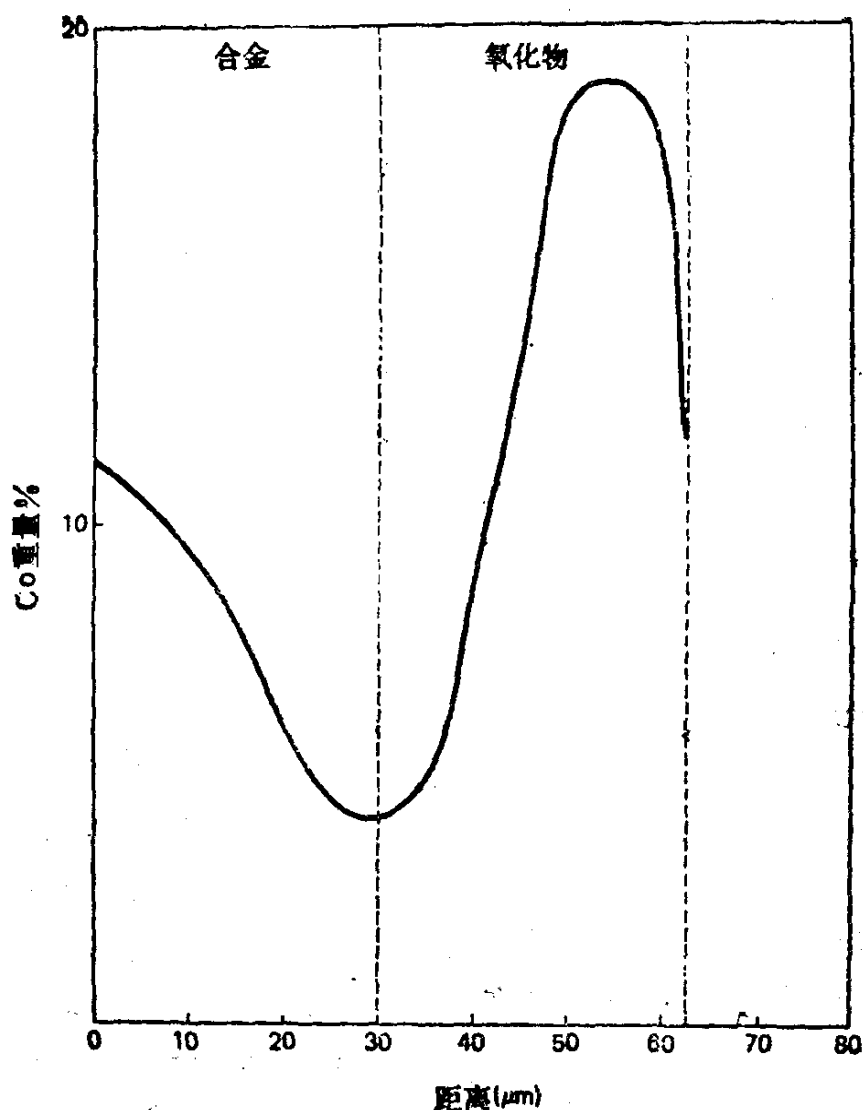


图 5.21 Ni-10.9Co合金于1000°C 10^{-5} Pa (1atm) O_2 中氧化24h后, 钴在 (Ni, Co) O 锈层中的浓度分布

5.5 合金氧化的其它因素

5.5.1 氧化物膜中应力的产生和松弛

在本章中所讨论的合金氧化, 以及在前一章中所讨论的纯金属的氧化, 都指出抗高温氧化需要产生一种氧化物障碍层, 它能把基体与环境隔开。持续抗氧化要求维持这种保护性障碍层。所以, 在氧化物膜中, 应力的产生和松弛, 以及合金重新形成保护层的能力, 是否发生应力诱发剥落和开裂等, 都是金属高温氧化

中重要的研究课题。这一内容在 Douglass^[33]、Stringer^[34]和 Hancock与Hurst^[35]的文章中均有论述。

5.5.2 应力的产生

应力有两种主要来源：一是长大应力，它是锈层等温形成时产生的；一是热应力，它是由基体和锈层有不同的热膨胀和收缩而产生的。

5.5.3 长大应力

有多种原因均可产生长大应力，其中最重要的有：

- (1) 金属和由金属形成氧化物时产生的体积差；
- (2) 外延应力；
- (3) 合金或锈层中成分的变化；
- (4) 点缺陷应力；
- (5) 锈层内氧化物的形成；
- (6) 再结晶应力；
- (7) 试样的几何形状引起的应力。

下面分别讨论各项机理。

(1) 氧化物和金属之间的体积差 在这种情况下，应力的起因是基于这样一个事实，即氧化物的比容很少与形成氧化物时所消耗的金属相同。氧化物的应力可以用皮林—贝德沃思比^[36]来描述，其符号为

$$PBR = \frac{V(\text{氧化物中每个金属离子})}{V(\text{金属中每个金属原子})} \quad (5.33)$$

表5.1中列出了许多氧化物系的PBR值^[35]。可以预料，如果PBR大于1，则氧化物受压应力，大多数金属都属于这种情况；若PBR小于1，则氧化物受张应力。一般说来，形成张应力的氧化物系，例如钾、镁、钠等，无法维持保护性氧化膜。如从PBR值所预料的那样，在大多数金属和合金上形成的氧化物处于压应力状态。但是，看来只有氧化物在锈层—金属界面上，由氧离子向内迁移而生长时，上述机理才是合理的。如果在锈层—气相界面上形成锈层，就不会因金属和氧化物的体积差而产生应力。也

就是说，应力的大小并不总是根据PBR值来预测^[35]。很明显，在某些情况下，体积比可能是长大应力的起因，而在许多体系中也必须用其它机理来解释。

表 5.1 某些常见金属的氧化物—金属体积比

氧化物	氧化物-金属体积比	氧化物	氧化物-金属体积比
K ₂ O	0.45	TiO ₂	1.70~1.78
MgO	0.81	CoO	1.86
Na ₂ O	0.97	Cr ₂ O ₃	2.07
Al ₂ O ₃	1.28	Fe ₃ O ₄ (α -Fe)	2.10
ThO ₂	1.30	Fe ₂ O ₃ (α -Fe)	2.14
ZrO ₂	1.56	Ta ₂ O ₅	2.50
Cu ₂ O	1.64	Nb ₂ O ₅	2.68
NiO	1.65	V ₂ O ₅	3.19
FeO(α -Fe)	1.68	WO ₃	3.30

(2) 外延应力 对形核条件可做如下解释：首先形成的氧化物要和基体保持外延关系。由于金属和氧化物的晶格参数不同，这种约束导致应力的产生。当锈层变厚时，外延约束减小。所以，产生这一应力的机制只对短时氧化或低温氧化是有效的。

(3) 合金或锈层成分的变化 成分变化可以通过几种方式引起长大应力。当通过选择氧化使一种或几种元素消耗掉时，合金晶格参数的变化能引起应力，同样，锈层成分变化也能产生应力。氧在金属中溶解，如氧在钽和铌中均有很高的溶解度，可导致产生应力。由于类似的原因，在某些合金中，内氧化物或碳化物形成所伴随的体积变化也能引起应力。

(4) 点缺陷应力 当锈层成分从化学计量偏离较大时，如FeO，由于垂直锈层方向上点缺陷梯度而引起锈层晶格参数变化而使锈层中产生应力。同样，由于阳离子向外迁移而使金属氧化时，沿金属截面产生空位梯度。由于空位周围的收缩，这种空位梯度造成了晶格参数的变化，从而在基体中产生应力。但是，正如Hancock和Hurst^[35]所指出那样，通过增加金属内的蠕变，这

些空位也可以成为松弛应力的源。然而，这种空位过饱和的效应可能是很少的，因为空位很难保存下来，它们总是趋于在锈层—金属界面上以及在基体中的晶界上沉淀下来形成空洞。这种情况可以在镍中看到，如图5.22所示。空位的最重要作用表现为通过形成空洞来减少锈层和金属之间的接触面积。

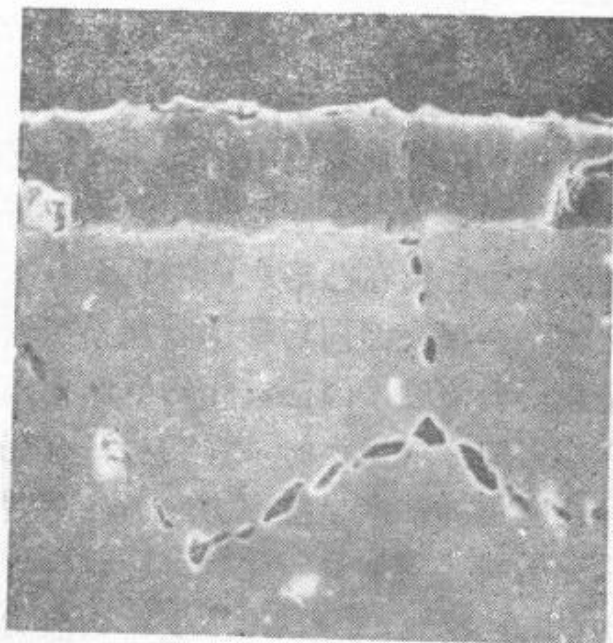


图 5.22 镍在950°C氧化过程中，由空位聚集所形成的晶界空洞

(5) 锈层内的氧化物形成 氧化剂沿着氧化物晶界向内迁移并穿过微裂纹，若这些氧化剂在锈层内部的一些位置上再形成氧化物，则这个过程导致锈层内部产生压应力。Rhines和Wolf^[37]对氧化时镍棒长度和镍板面积的增加提出了解释，他们认为两者均因在锈层中产生压应力所致。同样，Caplan 和 Sproule^[38]发现，在铬上形成的单晶氧化物区呈光滑态，没有存在较大应力的迹象，而在同一试样氧化物的多晶区则瓢曲变形，表明在锈层内有很大的压应力。锈层内形成新氧化物的可能性是个有争议的问题。但是，许多金属和合金锈层多半都显示出产生压应力。

(6) 再结晶应力 氧化物锈层中再结晶被认为是应力的一个起因^[39,40]。但是，再结晶现象似乎更应该看成是消除长大应

力, 而不是产生应力。曾经报道过, 在细晶粒Fe-Cr合金中^[41]一种类似于产生应力的情况。在合金中观察到晶粒长大使 Cr_2O_3 锈层局部碎裂并产生粗大的富铁氧化物球团; 而粗晶粒合金氧化时, 产生连续的 Cr_2O_3 锈层, 没有相应的富铁氧化物球团。

(7) 试样的几何形状引起的应力 前面的各项讨论对大的和平面的试样均适用。然而, 长大应力的一个重要来源是小尺寸试样及其曲率。所产生的应力特征取决于试样的弯曲形式和锈层生长的机理。Hancock和Hurst^[35]把这些现象分成四类: 在凸形表面上阳离子的氧化; 在凸形表面上阴离子的氧化; 在凹形表面上阳离子的氧化; 在凹形表面上阴离子的氧化。在第一种情况下, 当氧化物通过阳离子迁移在凸形表面上长大时, 在锈层一气相界面上形成氧化物, 金属表面向后移动。如果锈层保持粘附, 由于锈层必须与金属表面接触, 因而氧化物中产生压应力。当通过阴离子迁移在凸形表面形成锈层时, 在锈层—金属界面上形成连续的锈层, 这导致锈层外部产生拉应力。当在凹型表面上通过阳离子迁移形成氧化物时, 最初的氧化物可能在压应力中形成, 但其试样形状能引起应力降低, 并最终改变为张应力, 在较长时间以后, 在金属—氧化物界面上的锈层将处于拉应力中。最后一种是在凹型表面上通过阴离子迁移形成氧化物时, 在最初的锈层中形成压应力, 而在锈层—金属界面上形成新锈层时, 其应力增加。

上述有关试样形状的分类是过于简化了, 但有可能用它来表示在等温氧化过程中几何形状对产生应力的重要性。

5.5.4 热应力

由于金属和氧化物的热膨胀系数不同, 即使在氧化温度下不存在应力, 在冷却过程中也会产生应力。氧化物中应力的大小可以表示为

$$\sigma_{\text{氧化物}} = \frac{E_{\text{氧化物}} \Delta T (\alpha_{\text{氧化物}} - \alpha_{\text{金属}})}{1 + 2 \left(\frac{E_{\text{氧化物}}}{E_{\text{金属}}} \cdot \frac{t_{\text{氧化物}}}{t_{\text{金属}}} \right)} \quad (5.34)$$

式中 E ——弹性模量；
 α ——热膨胀系数；
 t ——厚度。

下标所注“氧化物”和“金属”分别表示氧化物和金属（或合金基体）。氧化物的热膨胀系数一般比金属小，如表5.2所示。因此在冷却时，氧化物中总会产生压应力。应力的大小与热膨胀系数的差成正比。根据观察，如镍和钴所形成的锈层在冷却之后倾向于保持粘附，而铜和铬则不然，这与上述结论是一致的。因为金属和氧化物之间粘附力通常比金属或氧化物的内聚力都更弱，所以在较大的热应力作用下，通常会使氧化物从金属表面上剥落。这个过程对于在等温氧化过程中形成保护性锈层的元素受到严重消耗的合金是特别不利的，这是因为随后暴露的表面将是一个含较少抗氧化合金的表面。

5.5.5 应力松弛

表 5.2 金属和氧化物的热膨胀系数⁽³⁸⁾

体 系	氧 化 物	金 属	比 值
Fe-FeO	12.2×10^{-6}	15.3×10^{-6}	1.25
Fe-Fe ₂ O ₃	14.9×10^{-6}	15.3×10^{-6}	1.03
Ni-NiO	17.1×10^{-6}	17.6×10^{-6}	1.03
Co-CoO	15.0×10^{-6}	14.0×10^{-6}	0.93
Cr-Cr ₂ O ₃	7.3×10^{-6}	9.5×10^{-6}	1.30
Cu-Cu ₂ O	4.3×10^{-6}	18.6×10^{-6}	4.32
Cu-CuO	9.3×10^{-6}	18.6×10^{-6}	2.00

在氧化过程中产生的长大应力和热应力可以为多种机制所松弛，最重要的机制是

- (1) 氧化物的开裂；
- (2) 氧化物从合金基体上剥落；
- (3) 基体塑性变形；
- (4) 氧化物塑性变形。

所有上述四种机制，在使用的不同合金体系中均可观察到。具体的机制实际上是一种复杂的方式，它与控制氧化过程的全部变量都有关系。

5.5.6 改进锈层粘附性的方法

用于改善锈层在金属和合金上粘附性的方法有三种。这些方法是：向合金中加入氧活化元素，如钇、铈和稀土元素；向合金中加入弥散氧化物，如 ThO_2 等；向合金中加入贵金属，如铂等。第三种技术虽可使锈层粘附性得到改善^[43]，但需要很大数量的昂贵金属，以致限制了这种方法的应用。此外，对其改善锈层粘附性的原因也还没有弄清，所以对这种技术不做进一步讨论。

前两种技术得到较广泛的应用，其作用彼此也有相似之处。

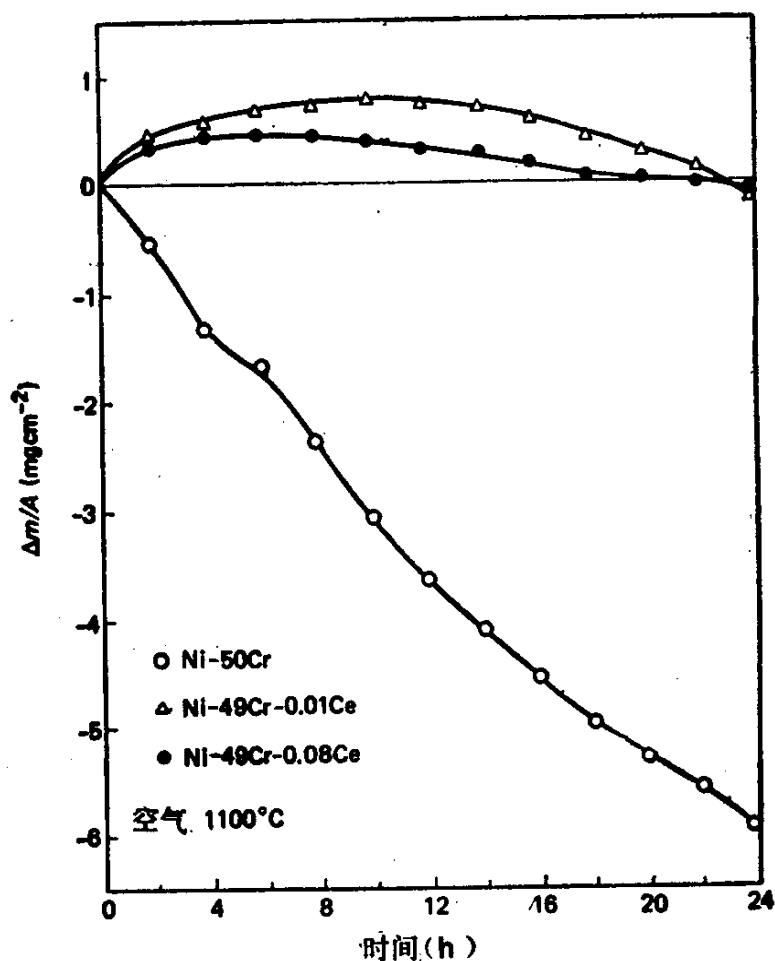


图 5.23 铈含量对Ni-50Cr合金循环氧化质量损失的影响

因为氧活化元素的氧化物具有高度稳定性，所以它们在合金—锈层界面之下内氧化。Whittle和Stringer^[44]对这些技术曾做过评述。氧活化元素和氧化物弥散这两种效应均发生在加入很少量的情况下，并且均有改善锈层粘附性的作用，特别对于形成 Cr_2O_3 的合金。概括起来，这些作用有：（1）更迅速地形成连续的 Cr_2O_3 锈层。（2）改变形成氧化物反应的位置，即使它从锈层—气相界面转向锈层—金属界面。（3）在许多情况下，降低氧化物晶粒尺寸。

图5.23以循环氧化的结果为例，示出了铈含量对Ni-50Cr合金氧化物层粘附性的影响。无铈合金由于锈层剥落而显示出严重的质量损失，而含铈合金只表现出轻微的锈层剥落，有的甚至根本没有锈层剥落的迹象，长时间后将有一定的质量损失，其原因

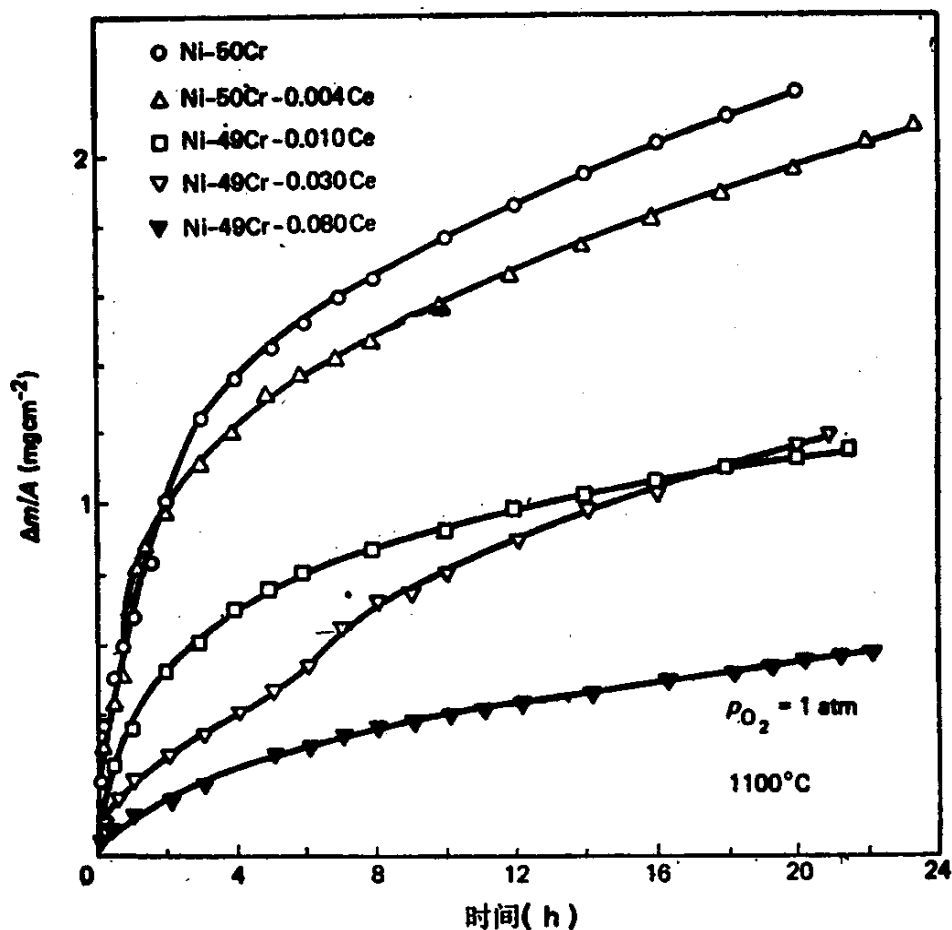


图 5.24 铈含量对Ni-50Cr合金在氧气中氧化速率的影响

至少是部分 CrO_3 的挥发所致。铈降低Ni-50Cr合金等温锈层生长速率的作用见图5.24，铈使氧化物保持细晶粒的效应见图5.25。

虽然非稳态氧化周期也有所下降，但向形成 Al_2O_3 的合金加入合金元素的主要作用看来是改善锈层粘附性，并使锈层—金属界面的孔隙度减至最少。对锈层生长率看来没有什么影响，实际上，生长率有时略有增加。

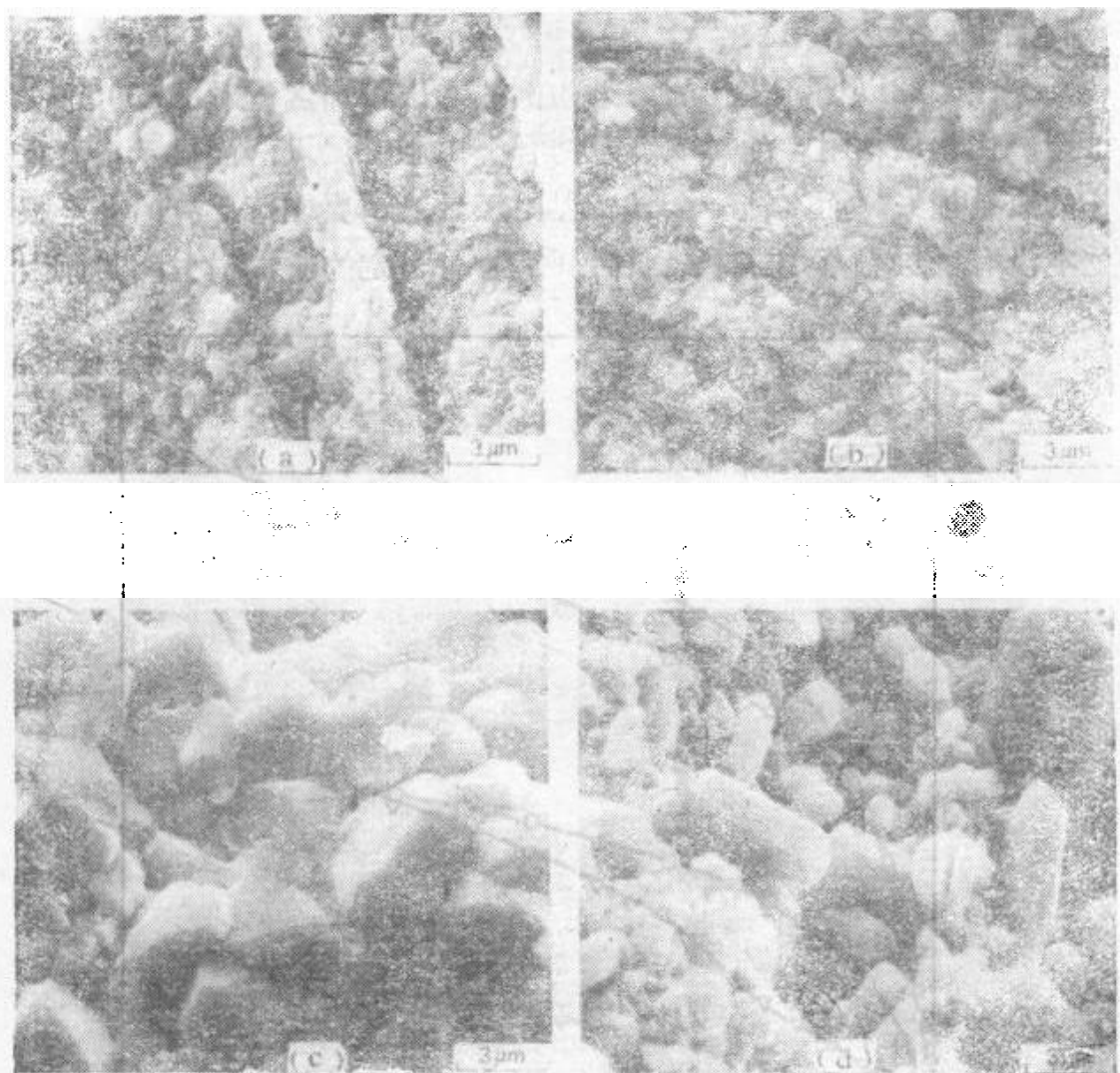


图 5.25 表明铈对延缓氧化物晶粒长大作用的扫描电镜照片。表明Ni-50Cr(a)和Ni-49Cr-0.09Ce(b) 在1100°C 氧气中1分钟后，氧化物晶粒尺寸相似，但在21h之后，Ni-50Cr氧化物晶粒尺寸(c)明显地大于Ni-49Cr-0.09Ce(d)

为了解释氧活化元素和稳定氧化物弥散效应,已经提出了大量机制。对锈层粘附性的最重要作用表现在形成许多稳定氧化物“销钉”,这些“销钉”从金属伸展到锈层中,并把锈层固定到表面上。这对于 Al_2O_3 锈层是特别实际的,而对于 Cr_2O_3 锈层,另一个主要因素是降低生长率,并相应地降低应力大小。对于形成 Cr_2O_3 合金的非稳态氧化,氧化物晶粒尺寸和锈层长大率等影响的最可能解释,涉及到氧化物形核和短路输运通道。Stringer等人^[46]认为,这些效应是由于弥散体粒子起氧化物晶粒非均匀形核位置的作用,它们减小了核间距离,这样就会更迅速地形成连续的 Cr_2O_3 氧化膜,并生成更细的氧化物。对于速率的降低,解释为消除了阳离子短路扩散通道(可能是位错),致使阴离子扩散变为速率控制的过程。Ecker和Meier^[45]认为晶界是重要的短路通道、而加入氧活化元素的离子阻塞了这些通道。

上述讨论表明,有关氧活化元素的作用机制,仍需做大量的工作,对此应给予关注。除 Cr_2O_3 和 Al_2O_3 之外,氧活化元素对锈层的影响,仍是一个未研究的领域。

5.5.7 加入难熔金属而引起的灾难性氧化

有关氧化的文献中包含几个在铁和镍基合金中含有高熔点金属引起灾难性氧化破坏的例子。Leslie和Fontana^[47]发现,含钼的Fe-25Ni-16Cr合金虽然在流动空气中,具有良好的抗氧化性,但在900℃的静止空气中却遭受灾难性氧化。Brenner^[48]发现,二元合金Ni-Mo和Fe-Mo在Mo含量多达30%时,在1000℃也不发生灾难性氧化。然而,很多Fe-Ni-Mo和Fe-Cr-Mo合金却遭受灾难性破坏^[49]。这种破坏的基本原理是在合金-锈层表面上形成了 MoO_2 层,它被氧化成液相 MoO_3 ,继之锈层开裂(MoO_3 在801℃熔化,但它同大多数氧化物形成低熔点共晶体)。熔融氧化物可以导致保护性锈层的溶解和破坏。

关于灾难性破坏与液相有关的假设和Rathenau与Meijering^[50]的早期研究结果是一致的。他们的工作表明,当温度接近在合金和钼氧化物上形成氧化物共晶的温度时,则开始钼诱发的

加速破坏。形成 Cr_2O_3 合金的腐蚀伴随着 Cr_2O_3 被液相钼氧化物溶解。

钼诱发破坏的一个更重要的特征是在1250K温度下钼氧化物具有很高的挥发性，如图4.14所示。这一影响在Peters等人^[51]的工作中已有论述，他们发现含钼量超过3%的Ni-15Cr-Mo合金在900℃时于静止的氧气中发生灾难性破坏。在锈层—合金界面上观察到富钼氧化物，表明具有 MoO_3 聚集的重要特征。但是，同样的合金在迅速流动的氧气中却形成保护性锈层，并且以大约和无钼的Ni-15Cr合金同样的速率氧化。显然， MoO_3 在流动气氛中的挥发足以防止引起严重腐蚀的钼氧化物的聚集。

没有观察到加入钨引起镍基和钴基合金的灾难性氧化，这也许是钨氧化物的熔点比钼氧化物更高，例如， WO_3 的熔点为1745 K。然而，可以看到加入钨引起某些Ni-Cr合金的锈层破裂^[52]。向Co-Cr合金中加入钨表明，这样做有助于减少非稳态氧化周期，并有助于形成连续的 Cr_2O_3 层^[53]。

虽已观察到合金加入难熔金属后，当熔融硫酸盐沉积在表面时会引起严重的腐蚀，这个现象将在第七章中进一步讨论。但加入难熔金属对形成 Al_2O_3 合金氧化的影响，所做的研究工作甚少。

5.6 氧化保护层

这一章和前一章所做的讨论清楚地表明，许多需要在高温下使用的材料没有足够的抗氧化能力。难熔金属，如Mo和W，由于形成挥发性氧化物而迅速氧化。Ta和Nb，由于氧的溶解度较大，锈层不断地开裂。普通碳钢形成富铁氧化物，其锈层的生长速率太大，难以令人满意。大多数Ni基合金和Co基合金，其力学性能受化学成分限制，从而妨碍了这些合金系被用作最佳抗氧化系统。这些问题一般可以通过使用涂层的办法加以解决，它们虽然没有或需要有与基体相同的力学性能，但可通过涂覆选择氧化性的元素，如铝、铬或硅等提供抗氧化能力。

对涂层的具体要求取决于具体应用及其意图。而且这些要求一般可以归纳如下。涂层必然含有可以通过在环境中选择氧化来提供抗等温氧化能力的元素。而且,实际上大多数用途涉及到温度变化,所以要求涂层也能抗循环氧化。温度的变化还要求涂层能抗热疲劳,以及要求氧化物热膨胀系数与基体相当接近,以避免剥落。在某些用途中,涂层还必须能抗粒子的磨蚀。最后,涂层在室温及高温下均不应对基体力学性能造成有害作用。

Chatterji等人^[55]论述了许多种应用涂层的技术,包括机械包覆、热浸镀、热金属喷涂、釉浆、涂层、电泳、电镀、金属化、气相沉积、等离子喷涂、阴极溅镀、辉光放电注入和表面渗涂等。

用作抗氧化的涂层分两个基本类型。即扩散涂层和覆盖涂层。扩散涂层是一种或多种元素扩散进入基体表面形成的一个抗氧化层,覆盖涂层是外加到基体上的一个抗氧化合金层,它与基体之间有最小的互扩散。扩散涂层的最好例子是难熔金属钼和钨上的硅化物涂层^[55],以及镍基和钴基高温合金上的铝化物涂层。在第一种情况下,硅沉积在表面上,尔后扩散进入基体,形成钼和钨的硅化物,例如 MoSi_2 和 WSi_2 。这些化合物氧化形成富硅氧化物,这使涂层的抗氧化性能大大提高。在第二种情况下,铝扩散进入高温合金表面,产生 NiAl 和 CoAl 。这些化合物在随后的氧化过程中,形成保护性的 Al_2O_3 。扩散涂层包括形成涂层的基体合金,因此,所能得到的成分稍微受到限制。第二种类型的涂层——覆盖涂层在很大程度上避免了上述问题。最重要的覆盖涂层是 MCrAlY 材料,其中M代表Fe、Ni或Co中的一种或几种元素。少量钇的存在可以改善锈层的粘附性。这些涂层通过选择氧化形成 Al_2O_3 层,它包括目前高温合金最先进的保护涂层系列。

涂层的氧化行为遵循本章前面讨论的合金氧化的同样原理。即通过选择氧化形成 Al_2O_3 、 Cr_2O_3 或 SiO_2 锈层而起保护作用。然而,因为涂层很薄,其氧化行为更复杂一些。这意味着被

选择氧化的元素消耗是个重要现象, 尤其是在热循环过程中锈层剥落的情况下。另一个能导致破坏增加的因素是涂层和基体之间的互扩散, 它可引起如Al和Si等重要元素的消耗和有害元素从基体进入涂层。

参 考 文 献

- [1] Kubaschewski, O. and Hopkins, B. E., *Oxidation of Metals and Alloys*, Butterworth, London, 1962
- [2] Hauffe, K., *Oxydation von Metallen und Metallegierungen*, Springer, Berlin, 1957
- [3] Bénard, J., *Oxydation des Métaux*, Gauthier-Villars, Paris, 1962
- [4] Pfeiffer, H. and Thomas, H., *Zunderfeste Legierungen*, Springer, Berlin, 1963
- [5] Kofstad, P., *High Temperature Oxidation of Metals*, Wiley, New York, 1966
- [6] Birchenall, C. E., Oxidation of alloys in: *Oxidation of Metals and Alloys*, ed. D. L. Douglass, ASM, Metals Park, Ohio, 1971; Chapter 10
- [7] Mrowec, S. and Werber, T., *Gas Corrosion of Metals*, National Bureau of Standards and National Science Foundation, translated from Polish, 1978
- [8] Wagner, C., *Ber. Bunsenges. phys. Chem.*, 63, 772, 1959
- [9] Wagner, C., *J. Electrochem. Soc.*, 99, 369, 1952
- [10] Wagner, C., *J. Electrochem. Soc.*, 103, 571, 1956
- [11] Rickert, H., *Z. phys. Chem. N. F.*, 21, 432, 1960
- [12] Rapp, R. A., *Corrosion*, 21, 382, 1965
- [13] Swisher, J. H., Internal oxidation, in: *Oxidation of Metals and Alloys*, ed. D. L. Douglass, ASM, Metals Park, Ohio, 1971; Chapter 12
- [14] Meijering, J. L., Internal oxidation in alloys, in: *Advances in Materials Research*, Volume 5, ed. H. Herman, Wiley, New York, 1971; p. 1—81
- [15] Wood, S., Adamonis, D., Guha, A., Soffa, W. A. and Meier, G. H., *Met Trans.*, 6A, 1793, 1975
- [16] Megusar, J. and Meier, G. H., *Met. Trans.*, 7A, 1133, 1976
- [17] Bohm, G. and Kahlweit, M., *Acta Met.*, 12, 641, 1964
- [18] Bolsaitis, P. and Kahlweit, M., *Acta Met.*, 15, 765, 1967.
- [19] Wagner, C., *Z. Elektrochem.*, 63, 772, 1959
- [20] Rapp, R. A., *Acta Met.*, 9, 730, 1961

- [21] Wagner, C., *Corros. Sci.*, 5, 751, 1965
- [22] Pickering, H. R., *J. Electrochem. Soc.*, 119, 64, 1972
- [23] Maak, F., *Z. Metallkunde*, 52, 545, 1961
- [24] Giggins, C. S. and Pettit, F. S., *TAIME*, 245, 2495, 1969
- [25] Birks, N. and Rickert, H., *J. Inst. Met.*, 91, 308, 1962—63
- [26] Ecer, G. M. and Meier, G. H., *Oxid. Metals*, 13, 119, 1979
- [27] Rapp, R. A. and Colson, H., *TAIME*, 236, 1616, 1966
- [28] Rapp, R. A. and Goldberg, G., *TAIME*, 236, 1619, 1966
- [29] Wood, G. C., The structures of thick scales on alloys, in: *Oxidation of Metals and Alloys*, ed. D. L. Douglass, ASM, Metals Park, Ohio, 1971; Chapter 11
- [30] Cox, M. G. C., McEnaney, B. and Scott, V. D., *Phil. Mag.*, 26, 839, 1972
- [31] Wagner, C., *Corros. Sci.*, 9, 91, 1969
- [32] Bastow, B. D., Whittle, D. P. and Wood, G. C., *Corros. Sci.*, 16, 57, 1976
- [33] Douglass, D. L., Exfoliation and the mechanical behavior of scales, in: *Oxidation of Metals and Alloys*, ed. D. L. Douglass, ASM, Metals Park, Ohio, 1971
- [34] Stringer, J., *Corros. Sci.*, 10, 513, 1970
- [35] Hancock, P. and Hurst, R. C., The mechanical properties and breakdown of surface oxide films at elevated temperatures, in: *Advances in Corrosion Science and Technology*, ed. R. W. Staehle and M. G. Fontana, Plenum Press, New York, 1974
- [36] Pilling, N. B. and Bedworth, R. E., *J. Inst. Met.*, 29, 529, 1923
- [37] Rhines, F. N. and Wolf, J. S., *Met. Trans.*, 1, 1701, 1970
- [38] Caplan, D. and Sproule, G. I., *Oxid. Metals*, 9, 459, 1975
- [39] Jaenicke, W. and Leistikow, S., *Z. phys. Chem.*, 15, 175, 1958
- [40] Jaenicke, W., Leistikow, S. and Stadler, A., *J. Electrochem. Soc.*, 111, 1031, 1964
- [41] Horibe, S. and Nakayama, T., *Corros. Sci.*, 15, 589, 1975
- [42] Oxx, G. D., *Prod. Eng.*, 29, 61, 1958
- [43] Felten, E. J. and Pettit, F. S., *Oxid. Metals*, 10, 189, 1976
- [44] Whittle, D. P. and Stringer, J., *Phil. Trans. Roy. Soc. London*, 295A, 309, 1980
- [45] Ecer, G. M. and Meier, G. H., *Oxid. Metals*, 13, 159, 1979
- [46] Stringer, J., Wilcox, B. A. and Jaffee, R. I., *Oxid. Metals*, 5, 11, 1972
- [47] Leslie, W. C. and Fontana, M. G., *Trans. ASM*, 41, 1213, 1949
- [48] Brenner, S. S., *J. Electrochem. Soc.*, 102, 7, 1955
- [49] Brenner, S. S., *J. Electrochem. Soc.*, 102, 16, 1955
- [50] Rathenau, G. W. and Meijering, J. L., *Metallurgia*, 42, 167, 1950
- [51] Peters, K. R., Whittle, D. P. and Stringer, J., *Corros. Sci.*,

16, 791, 1976

[52] El-Dashan, M. E., Whittle, D. P. and Stringer, J., *Corros. Sci.*, 16, 83, 1976

[53] El-Dashan, M. E., Whittle, D. P. and Stringer, J., *Corros. Sci.*, 16, 77, 1976

[54] Goebel, J. A., Pettit, F. S. and Goward, G. W., *Met. Trans.*, 4, 261, 1973

[55] Chatterji, D., DeVries, R. C. and Romeo, G., Protection of superalloys for turbine application, in: *Advances in Corrosion Science and Technology*, ed. M. G. Fontana and R. W. Staehle, Plenum Press, New York, 1976; Chapter 1

[56] Goward, G. W., Protective coatings for high temperature alloys-state of technology, in: *Properties of High Temperature Alloys*, ed. Z. A. Foroulis and F. S. Pettit, Electrochem. Soc., Princeton, New Jersey, 1976; p. 806

第六章 金属在混合介质中的反应

6.1 引言

本章将要讨论的是：当金属暴露在两种或两种以上物质（金属和这些物质能发生反应形成化合物）所组成的气氛时所发生的反应及其机理。很显然，在绝大部分工业气氛中存在着这种条件。

这个问题可以从三个方面加以讨论。

（1）一个复杂的锈层是由两种或更多种反应产物组成，这些反应产物都是直接和气氛反应形成的。

（2）起初的反应形成含一种化合物（通常为氧化物）的锈层，而第二种反应物的化合物存在于金属—锈层界面，或金属内部，或者说，第二种反应物完全溶解在金属中。在这种情况下，其机理涉及到第二种物质穿过首先形成的锈层。

（3）溶质阳离子穿过锈层向外扩散，在锈层—气相界面上和第二种反应物形成化合物。

当金属暴露在以氧化（即可形成氧化物）为主，但含有其它能与金属反应的元素的气氛中时，通常就呈现上述情形。例如空气，当金属对氮有一定溶解度或能与氮形成稳定的氮化物，而气氛中含有水蒸气或二氧化碳（通常为燃烧产物），这导致氢和碳溶解在金属中，形成碳化物，甚至析出碳。由于大多数金属都能形成硫化物，所以当气氛中有硫存在时，可能会产生特别严重的反应，由于形成液相，或者由于形成不连续硫化物颗粒而使保护性元素从合金中排出，或者简单地由于阳离子通过硫化物相迅速扩散而使反应加速。

6.2 铁-硫-氧系统

对这个问题的全面理解包括热力学和动力学两个方面的机

理, 解决这一课题的简便方法是研究金属和含有硫和氧的气氛之间的反应^[1~3]。为了避免不必要的混乱, 最方便的做法是考虑一种特殊情况, 例如Fe-S-O系, 因为所包含的原则可以以同样的方式用于其它系统。这样就避免了假想符号和虚构化合物的混乱。

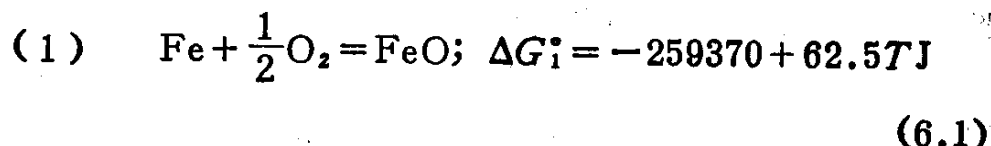
考虑的第一点是, 是否能在气氛中同时但彼此独立地形成氧化物和硫化物。这意味着必须满足三个条件。

(1) 气氛的氧分压必须高于氧化物的分解氧压。

(2) 硫分压必须高于硫化物的分解硫分压。

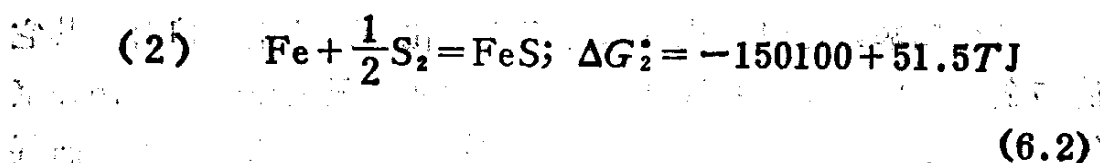
(3) 氧化物和硫化物必须与气氛平衡共存。

对于Fe-O-S系, 前两条很容易满足, 可表示为



因为 $(p_{\text{O}_2})_{\text{气氛}} > \frac{1}{a_{\text{Fe}}^2} \exp(2\Delta G_1^\circ/RT)$

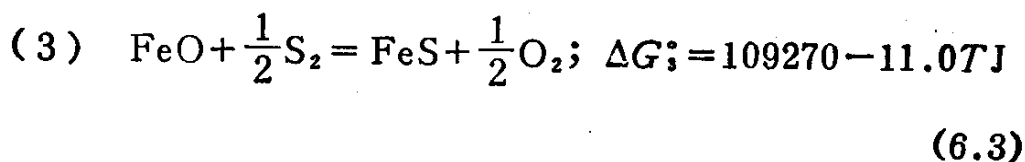
也就是 $> \frac{1}{a_{\text{Fe}}^2} \exp(15.32 - 63590/T)$



所以 $(p_{\text{S}_2})_{\text{气氛}} > \frac{1}{a_{\text{Fe}}^2} \exp(2\Delta G_2^\circ/RT)$

也就是 $> \frac{1}{a_{\text{Fe}}^2} \exp(12.63 - 36800/T)$

第三个条件可表示为



为了使FeO和FeS达到平衡, 气氛的组分要受到某些成分制约,

表示为

$$(p_{O_2}/p_{S_2})_{FeO/FeS} = \exp(2.40 - 26272/T)$$

这个条件是不容易满足的。最好是通过图6.1所示的Fe-S-O相图来理解上述情况，其中与气氛相应的条件如下。

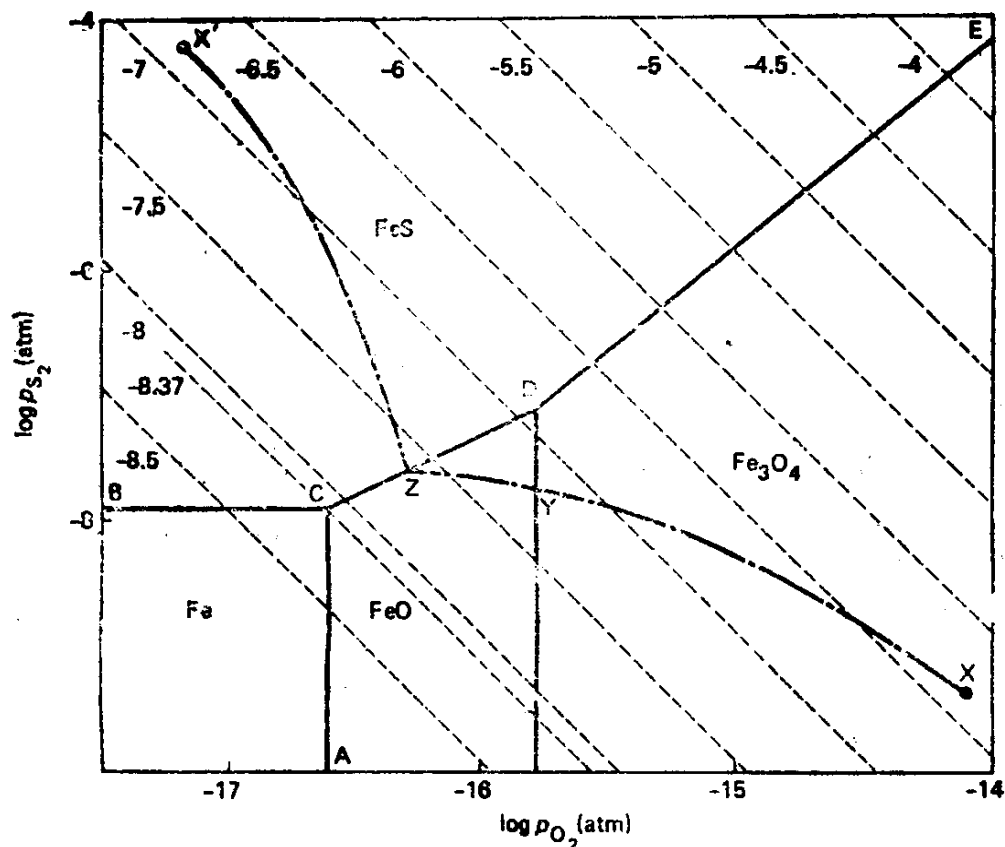


图 6.1 900°C时的Fe-S-O相图，用以说明形成复合锈层时的反应路径

—— SO_2 等压线(atm)

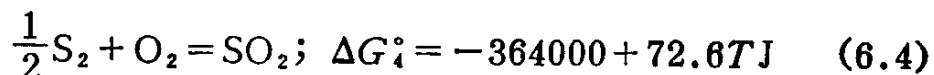
(1) 相应于FeO和 Fe_3O_4 相区的气氛，也就是ACDE线右侧。

(2) 相应于FeS相区的气氛，也就是BCDE线的上方。

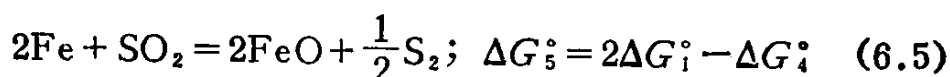
(3) 只相应于成分正好落在CDE线上的气氛。

因为只有在仔细而精确地控制气氛成分时条件(3)才能得到满足，当锈层—气相界面保持与气氛的本体成分平衡时，不大可能形成混合(或复合)锈层。

从图6.1可以看出,许多气氛符合于氧化物或硫化物成为稳定相的条件。研究一下位于 Fe_3O_4 相区气氛中, X点的一片铁。最初形成 Fe_3O_4 ,但是,反应消耗掉试样表面近处气氛的氧气,使那里的气氛发生局部变化,降低了氧分压。在含有二氧化硫的气氛中,上述变化将导致硫的分压局部增加,这是由于硫、氧和二氧化硫分压受下列平衡控制。



因此,在锈层—气相界面上,或在早期阶段的金属表面上,气体的成分将沿XYZ路径变化,从而在Y点进入 FeO 相区。在这个阶段,早期形成的 Fe_3O_4 还原成 FeO ,而进一步的反应按下式进行:



反应消耗了 SO_2 ,形成 FeO ,释放出 S_2 进入试样表面的界面层,这里的成分沿YZ路径变化。达到Z点时,氧化物 FeO 和硫化物

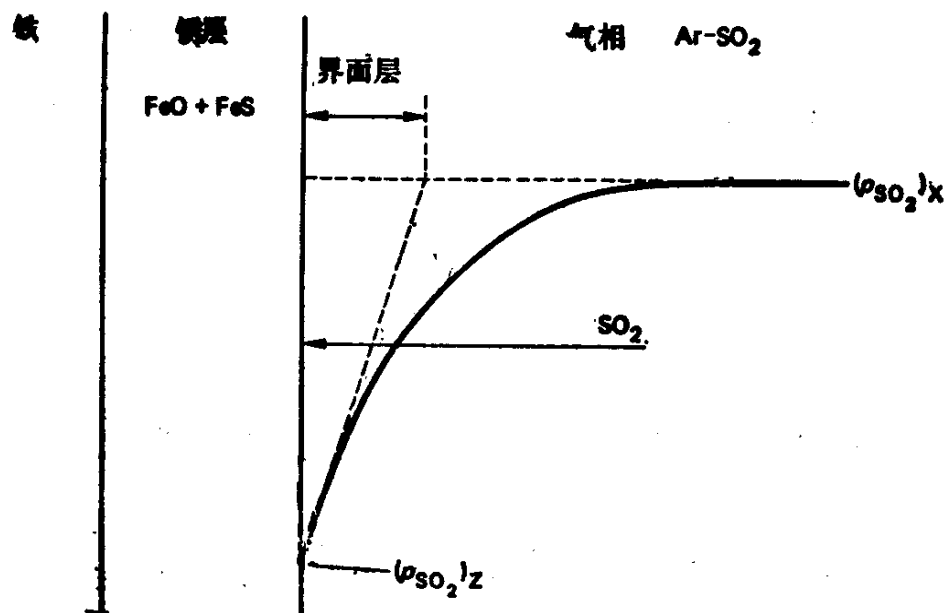


图 6.2 在 Ar-SO_2 气氛中形成氧化物—硫化物复合锈层。快速反应消耗了锈层—气相界面上的 SO_2 ,在界面层建立了 SO_2 的梯度

FeS可共同生成。因为反应消耗 SO_2 ，所以反应路径XYZ必然穿越 SO_2 等压线（在图中用虚线表示出）。这表示在试样表面上气相界面层中垂直建立起一个二氧化硫分压梯度，如图6.2所示， SO_2 通过扩散从气相中经界面层到达试样。

从热力学上讲，这意味着在锈层界面处局部硫分压由平衡反应式6.5给出：

$$\frac{p_{\text{S}_2}^{*1/2} a_{\text{FeO}}^{*2}}{a_{\text{Fe}}^{*2} p_{\text{SO}_2}^*} = \exp(-\Delta G_5^\circ / RT) \quad (6.6)$$

也就是

$$p_{\text{S}_2}^* = a_{\text{Fe}}^{*4} p_{\text{SO}_2}^{*2} \exp(-2\Delta G_5^\circ / RT) \quad (6.7)$$

假设 $a_{\text{FeO}}^* = 1$ 。星号(*)表示锈层—气相界面的值。

按6.2式，如果满足下列条件，可形成FeS。

$$p_{\text{S}_2}^* > \frac{1}{a_{\text{Fe}}^{*2}} \exp(2\Delta G_2^\circ / RT)$$

也就是说，如果

$$a_{\text{Fe}}^{*4} p_{\text{SO}_2}^{*2} \exp(-2\Delta G_5^\circ / RT) > \frac{1}{a_{\text{Fe}}^{*2}} \exp(2\Delta G_2^\circ / RT)$$

重新整理并代之以 $\Delta G_5^\circ = 2\Delta G_1^\circ - \Delta G_4^\circ$ ，上式变为

$$a_{\text{Fe}}^{*4} p_{\text{SO}_2}^{*2} \exp[(\Delta G_4^\circ - \Delta G_2^\circ - 2\Delta G_1^\circ) / RT] > 1 \quad (6.8)$$

因此，复合锈层的形成依赖于试样附近局部气氛改变，以提供能形成两种化合物的条件。只有通过气相的扩散是速率控制步骤，或者相界反应是速率控制步骤时才有可能发生这种情况。在这两种情况下，首先观察到反应速率为常数，随复合锈层加厚，锈层—气相界面上的 a_{Fe}^* 值必然下降，最后达到一个很低的值，以致方程6.8不再成立，复合锈层的形成也中止了，阳离子通过锈层扩散成为反应的速率控制步骤，形成一个FeO外层。

从方程6.8可以同样明显地看出，当二氧化硫分压低于临界值时，不再能形成硫化物。这可以通过方程6.8计算出来，令 $a_{\text{Fe}}^* = 1$ ，即相当于 SO_2 等压线通过图6.1中的C点。完全相同的道理也应用于这样一种气氛，其本体成分线位于FeS相区，当形

成硫化物时，首先取图6.1的X'Y'Z路径。

复合锈层的形貌可以从交替的FeS和FeO薄片组成的层状组织到看上去为硫化物在氧化物中的无规则的混合物^[4]之间变化。但是，也可能在各种情况下，硫化物相都是连续的，否则，它不可能保持很高的输运速率，以保持在这些情况下所看到的快速反应。

反应的详细机理见图6.3。层状组织用于表示连续的硫化物网络，可以认为硫化物网络提供了快速阳离子输运的通道，这种快速阳离子输运借助使阳离子横向进入邻近氧化物片层，从而使锈层表面的金属活度 a_F^* 保持高的数值。同时也在硫化物网络上保持高的金属活度。在锈层表面上，金属与SO₂分子反应形成氧化物，放出的硫通过表面或气相扩散，在适当的片层上形成FeS。因此，这个机理是一种协同式的，必要的阳离子是由硫化物相提供的，而硫化物形成的传导条件是由氧化物相的形成维持的。

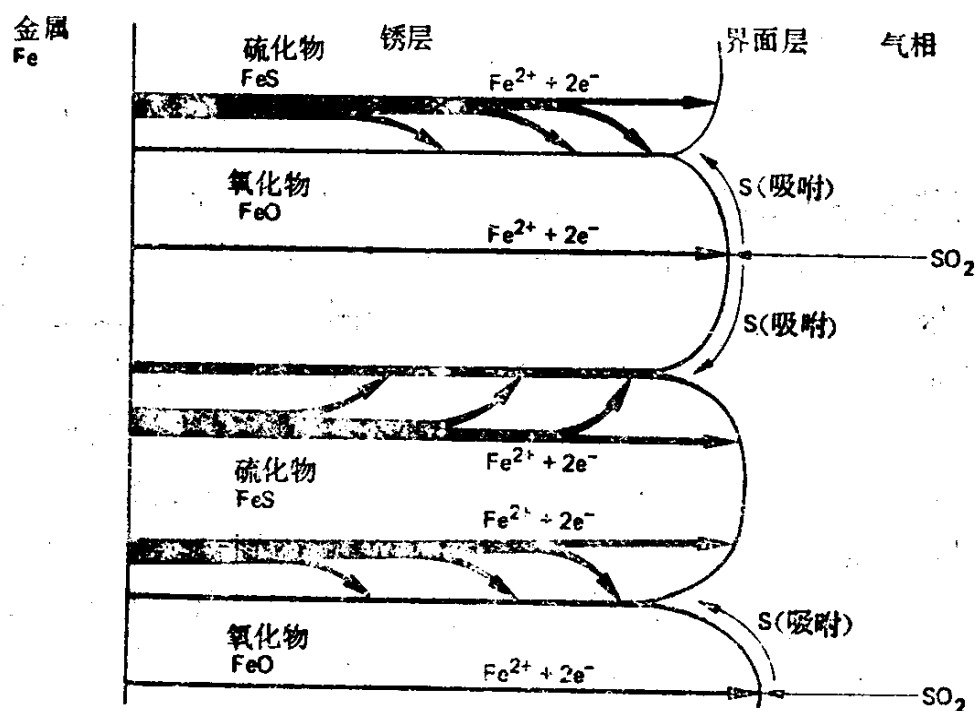


图 6.3 在Ar-SO₂气氛中，铁上形成复合锈层（FeO + FeS）的机制，说明FeS片层如何提高快速阳离子输运及向邻近FeO片层供给阳离子

图6.4表明在Ar-SO₂气氛中,按这种机理在铁^[4]、镍^[5,7]和钴^[6]上形成的复合锈层的例子,也就是说沿图6.1XYZ路径形成的锈层。把铁暴露在C-O-S气氛中^[3],它遵循X'Z路径生成锈层,也可看到层状组织,证明了上述分析和机理的普遍特征^[2]。

很久以来,人们就认识到工业气氛中存在的SO₂导致反应速率增加,并且靠近金属表面形成硫化物。最近还发现,在CO₂气氛中,合金氧化生成碳化物,由于碳在锈层内沉积而使锈层剥落。这一点在初期令人迷惑不解,因为在这种情况下,已经形成了保护性氧化物,而且按照上述分析,在锈层—气相界面上,与气相平衡的金属活度很低,肯定不能形成硫化物(或碳化物)。但是,从锈层—气相界面到锈层—金属界面,金属的活度在增加,如果硫或碳这类物质能够渗透穿过锈层,它们最终就会到达系统中金属的活度高到足以形成硫化物或碳化物的地方^[8]。金属—锈层界面具有最高的金属活度,因此,是最适合形成硫化物或碳化物的地点。

硫或碳通过保护锈层传输有两种方式。它们可电离并通过氧化物晶格扩散(溶解扩散)或者它们作为气体通过孔穴和微裂纹扩散(气体渗透)^[8]。

虽然关于硫在氧化物中的溶解度(~0.01重量%)数据表明溶解—扩散过程很缓慢,但仍不能排除这个溶解—扩散机理。从热力学上讲,更重要的是,这个机理只限于在特定的条件下发生,即气氛中硫分压大于金属和金属硫化物平衡的压力。这个条件由式6.2给出,它相应于图6.1中BC线外推到FeO相区的气氛。

用另外一种方法,我们可把式6.8重新整理,并令 $a_{Fe}^*=1$,得到下面公式:

$$p_{SO_2} > \exp[(\Delta G_2^0 + 2\Delta G_1^0 - \Delta G_4^0)/RT] \quad (6.9)$$

只要气相中SO₂分压大于式6.9的极限值,则可以说,就能发生SO₂分子通过保护性氧化物锈层的渗透

式6.9相应于通过图6.1中的点C的SO₂等压线。因此,在具

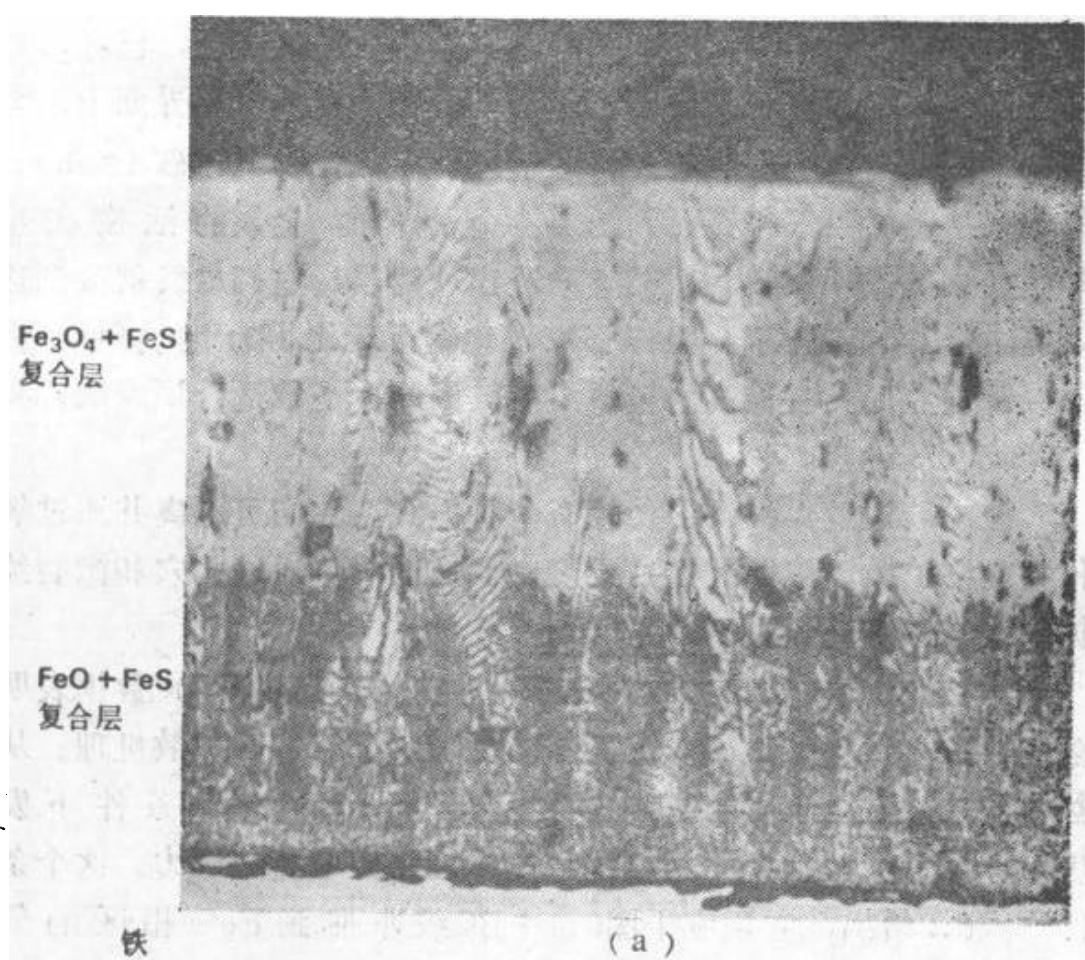
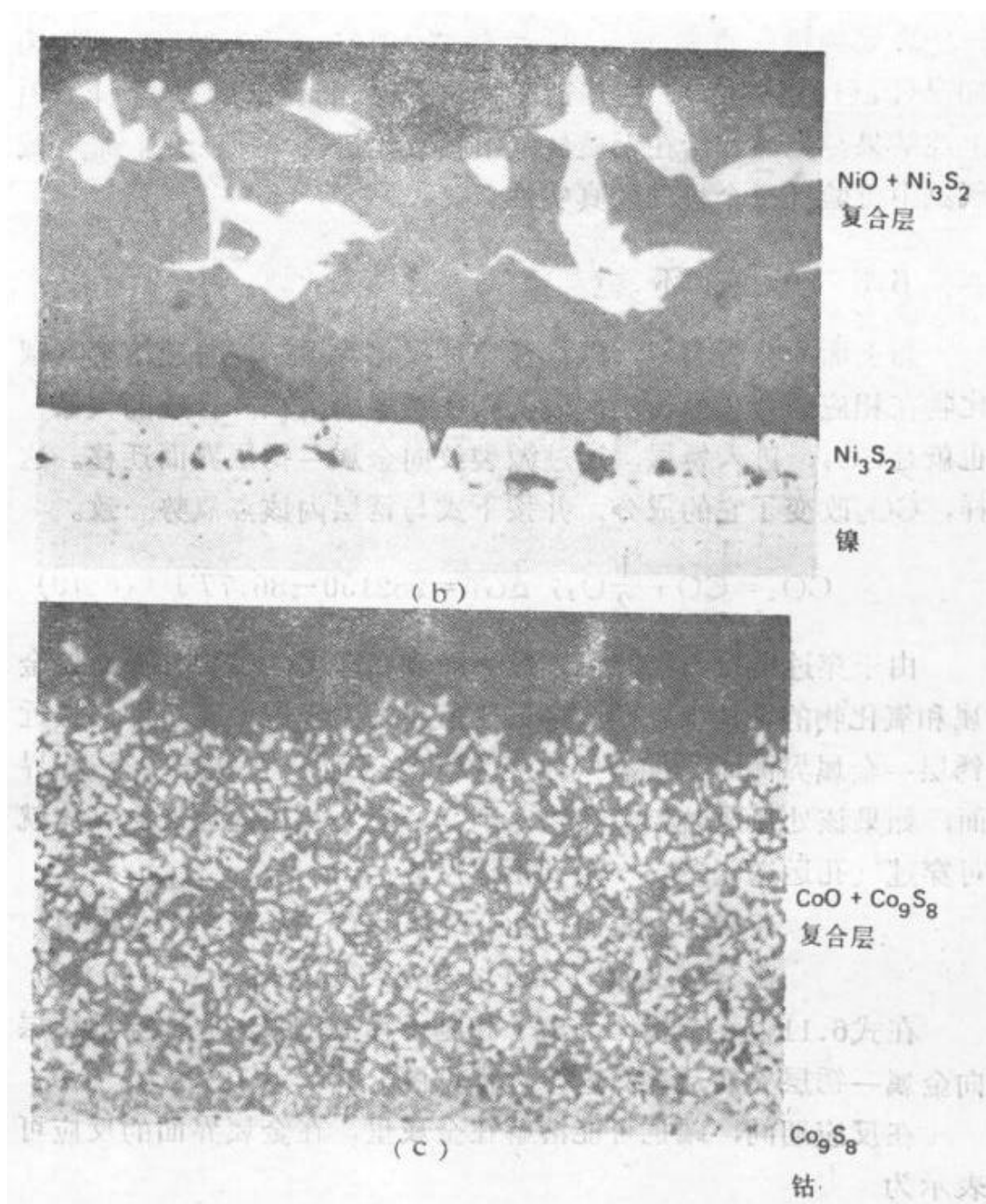


图 6.4 复合锈层

(a) 铁在Ar-1%SO₂中加热到900℃时形成的复合锈层 ×800;
×600; (c) 钴在Ar-2%SO₂中加热到840℃时形成的细小复合锈层



的例子

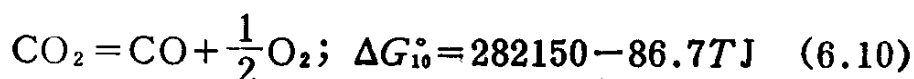
(b) 镍在 $\text{Ar}-1\%\text{SO}_2$ 气氛中加热到 500°C 时形成的大块复合锈层

$\times 500$

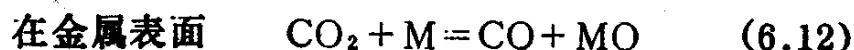
有高氧化能力，但却含有少量SO₂的气氛中，在锈层—金属界面上能够形成硫化物。SO₂的极限值可以从Ni-S-O系的4%下降到一些金属的极低的数值，例如铁为10⁻²Pa(10⁻⁷atm)，铬为10⁻¹¹Pa(10⁻¹⁶atm)。使用适于式6.9系统的数据很容易计算出上述结果。把镍和钴在无硫气氛中预氧化后^[9, 10]，暴露到含硫气氛中可验证这个机理的真实性。

6.3 其它环境

与上面的分析类似，碳渗透穿过氧化物层，接着碳溶解，碳化物在相应的合金中析出，以及碳在锈层内沉积。含碳的气体，也就是CO₂，进入锈层，通过微裂纹向金属—锈层界面迁移。这样，CO₂改变了它的成分，并按下式与锈层内该点氧势一致。



由于穿过锈层，氧分压连续下降到金属—氧化物界面处金属和氧化物的平衡值，CO/CO₂比值将发生类似变化，即当接近锈层—金属界面时，混合气体变为富含CO了。在锈层—金属界面，如果该处形成疏松氧化物，则CO/CO₂氧化还原混合气体就可穿过气孔运送氧参与一系列下述反应：



在式6.11中，金属作为离子和电子释放出来，它们穿过锈层向金属—锈层界面迁移。这个过程见图6.5。

在反应期间，碳也可能溶解在金属里，在金属界面的反应可表示为



如果金属是一种含有能形成稳定碳化物的元素的合金，那末，当溶解碳的浓度增加，超过碳化物的溶解度极限时，金属的碳化物可能在金属的界面处析出。碳化物析出后，溶解的碳会

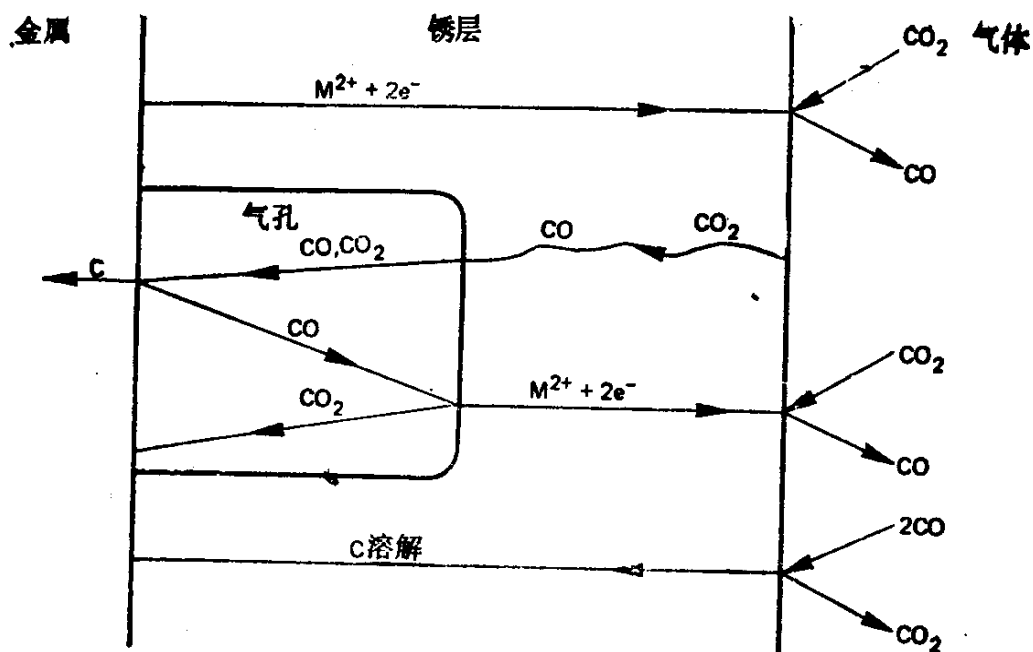
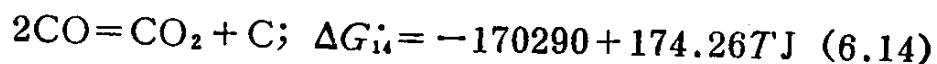


图 6.5 在CO和CO₂气氛中的反应，包括通过锈层运输和穿过气孔氧的运送

如果合金内形成碳化物的金属又是能形成保护性氧化物锈层的金属，那末，上述效应就特别有害。例如，其保护性取决于铬的合金就属于这种情况。CO/CO₂系统渗透保护性的Cr₂O₃锈层，碳溶解在合金里，最后形成不连续的碳化铬析出相。这样就从固溶体中排除了铬，使之以碳化铬的形式重新分布。当碳化物最后再发生氧化时，也不再可能形成完整的Cr₂O₃层，而是一种无保护作用的锈层。因此，对于含铬钢，当长时间暴露于高温下的含碳化物气氛中时，它们对高温氧化是敏感的。

最后，在较低温度下（500℃），当气体在锈层内气孔空间以一氧化碳形式富集时，它会向金属—锈层界面渗透，按Boudouard反应在锈层里发生碳沉积：



沉积的碳导致锈层隆起，最后，使保护锈层破裂，从而失去其保护性能，导致反应加速。

幸好，下层的金属可能作为碳的阱，特别是当金属中含有形成碳化物的合金元素时，这种作用更强。因此，在金属中对碳的捕集作用防止在锈层孔洞内形成一氧化碳，从而减少了碳的沉积。因此，只要金属在其设计寿命内有足够高的溶碳能力，能持续地捕集碳，由于这一机制而使锈层破裂就不会造成问题。但是，在实验室里已经观察到，小断面金属试样有较小的溶碳能力。

另一个有关的现象是在具有高碳含量和低氧势气氛中，也就是典型的还原过程的气氛中产生的“金属粉化”。在金属内形成的碳化物分解变为石墨，随之产生的膨胀现象使金属和碳均从表面成片脱落。尽管在金属表面碳活度很高，仍看不到碳沉积在这里，这可能由于形核困难，以及快速溶解到金属中所致。在铁、镍、钴以及它们的合金上都可观察到这种现象。形成致密的氧化物锈层并不能阻止这种反应，但可以观察到，它使这种反应需要一个孕育期。

在合金中含有能形成稳定碳化物的合金元素的情况下，渗入的碳与稳定碳化物沉淀反应，然后形成基体金属的亚稳定碳化物，亚稳定碳化物再分解成石墨，引起上述的金属粉化。在典型的还原和气体合成生产的富CO气氛中，Ni-Cr和Fe-Ni-Cr合金均产生这种现象。破坏区域的氧化镍外观呈浅绿多孔状，称为“绿蚀”。这是由于铬从固溶体中排除，破坏了 Cr_2O_3 保护层，在这些地点形成镍的氧化物。

根据上述机理，有关在氮和 $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ 氧化—还原系统中穿过保护锈层的渗透，可以弄清氮和氢的行为。结果是在适当的系统（例如纯铬）中形成氮化物，以及氢溶在金属中。

6.4 影响保护性锈层渗透的因素

上面的讨论表明，在什么样条件下，一种气体能够如何穿过生长着的“保护性氧化物锈层”渗透，从而导致锈层—金属界面及金属内生成化合物。

这些渗透是如何影响金属和合金的，有某些因素是重要的，现列举如下：

- 1) 氧化物质在金属相中的溶解度；
- 2) 相应化合物的生成自由能；
- 3) 在金属中内析出的是连续的化合物层还是弥散相；
- 4) 在有关的系统中存在液相。

(1) 溶解度 氧化物质 Z 的溶解度依赖于它在固溶体中的活度系数 γ_z ，它受形成的化合物的限制（见下面的解释）。

(2) 化合物生成自由能 假定按下式生成化合物。



式中 M 是合金中任一种金属元素。

于是 Z 在合金中的溶解度受摩尔分数 X_z 所制约，其中

$$X_z = \frac{1}{\gamma_z} \frac{a_{MZ}}{a_M} \exp(\Delta G_{is}^\circ / RT) \quad (6.16)$$

通常，这里的 MZ 是一种纯化合物，这样可简化成

$$X_z = \frac{1}{\gamma_z a_M} \exp(\Delta G_{is}^\circ / RT) \quad (6.17)$$

当然可以生成几种化合物，首先是生成最稳定的化合物。随这种化合物生成，合金中金属 M 消耗， a_M 值减少， X_z 值相应增加，直到形成下一个最稳定的化合物。在锈层—金属界面上存在着这种条件，发现较稳定的化合物较深地位于合金相内，多种化合物的混合物接近金属表面。

(3) 形成连续层或内析出相 如果金属 M 在合金中的含量足够高，在金属—锈层界面上可能形成连续的化合物层，而它本身又作为扩散的障碍层限制反应物接近金属。

这一点最可能在纯金属中见到，例如，当铬在空气中于 1200℃ 氧化时，得到 Cr_2O_3 锈层，在这层下面生成一层 Cr_2N 。如果氮化物是由于氮渗透 Cr_2O_3 锈层形成的，那末，这就与上述讨论一致。

当铬与钛、锆、铌等元素组成二元合金，并在空气中于

1150℃氧化时^[12]，则产生内氧化，并生成 Cr_2N 层。除有 Cr_2O_3 和 Cr_2N 层外，也会形成内氮化区。

当Ni-25Cr-6Al和Co-25Cr-6Al合金循环氧化时，在接近金属—锈层界面形成内氧化物区，产生内析出，这表明了氧化物锈层完整性的作用。

形成内氮化物，内碳化物等是特别有害的，因为形成的这些化合物往往是生成保护性氧化物锈层所需要的金属的化合物。当这些元素不再呈均匀态分布于合金中，而是富集于某些化合物沉淀相中时，就不能在后来的氧化中形成连续的保护性氧化物层。

(4) 形成液相 形成液相是特别有害的。首先，阳离子和阴离子在液相中的输运增加。其次，如果在锈层—金属界面形成连续的液相，锈层—金属的粘附力就会受到大大损伤，甚至完全丧失。第三，液相不可能是简单的液态化合物，而更可能为共晶液相。如果共晶相包括合金中的基本金属，那末可以预料，会产生严重的晶界侵蚀。这是由于当金属通过液相和锈层向外迁移时，它会溶解在金属表面以维持共晶成分。在晶界的溶解速率最大，因此，产生择优侵蚀，导致金属或合金的力学性能受到损失。图6.6表示纯镍在氧气中形成保护性氧化物层后，暴露于1000℃下的含 SO_2 的气氛中的结果。很显然，硫渗透了氧化物锈层，表现为Ni-Ni₃S₂-NiO三元共晶体的形成，从而导致晶界的广泛侵蚀。在这个系统中，于637℃形成Ni-Ni₃S₂共晶体，虽然还没有有关Ni-Ni₃S₂-NiO三元共晶体的报道，但镍晶界中氧化物和硫化物的出现，强有力地证明，或者存在该相，或者在Ni-Ni₃S₂共晶体中明显地溶解有氧化物。

除第二种氧化元素渗透锈层以外，还有不包含在锈层中的元素阳离子向外迁移的现象。关于这一点，一个很好例子是能形成保护性 Cr_2O_3 锈层的含铬合金的氧化。长期氧化之后，发现这些锈层的外层富集有铁、锰、镍等。这些外层氧化物通常呈 FeCr_2O_4 、 MnCr_2O_4 或 NiCr_2O_3 等尖晶石相，但在Fe-Cr合金中，最外层还会有一层 Fe_2O_3 。很显然，一些阳离子，不包括铬

的阳离子，能迁移通过 Cr_2O_3 ，按递降排列最易迁移顺序是 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 和 Co^{2+} 阳离子^[14]。在典型的煤转化和石油重整气氛中含有低势的氧和硫，当把上述合金暴露在这种气氛中时， Mn 很容易地扩散通过 Cr_2O_3 锈层是在合金 Cr_2O_3 锈层表面上生成 MnS 的原因。

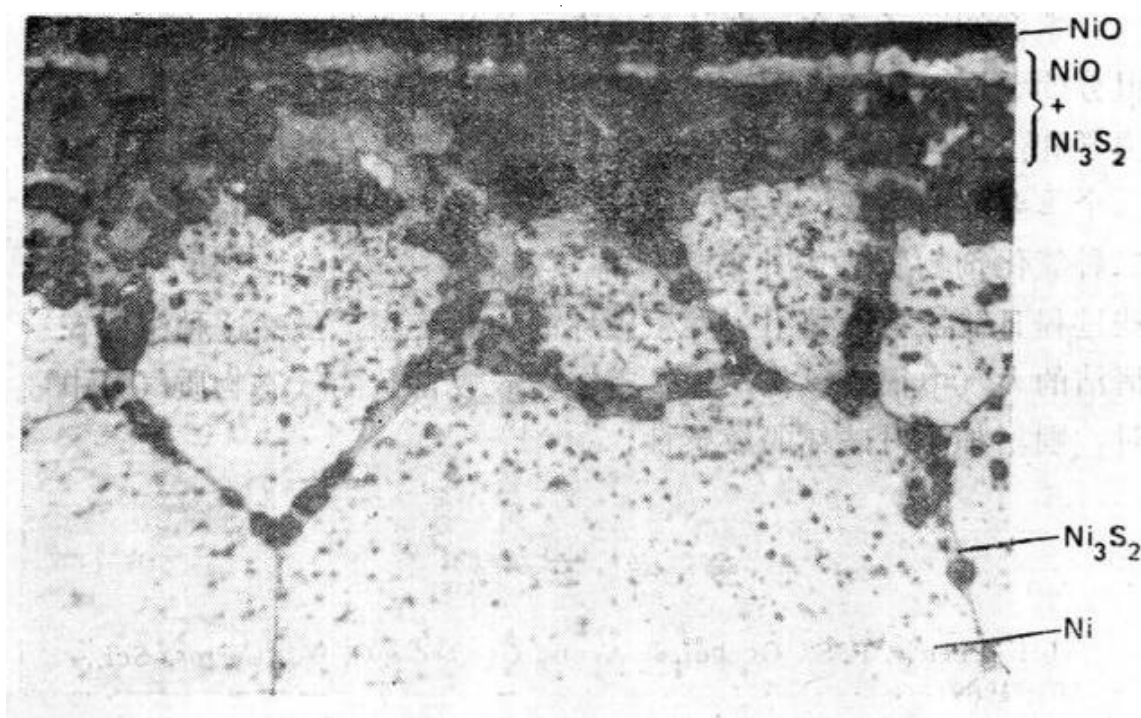


图 6.6 镍预先氧化生成氧化物层，然后在 1000°C 下 SO_2 穿过氧化物层， Ni-S-O 系共晶液相沿晶界渗透的例子 $\times 500$

在 Cr_2O_3 和 Al_2O_3 氧化物锈层中均发现这种阳离子向外迁移的现象。也有某些例证表明，当最初的氧化物层是在无硫气氛中生成时，这个过程会延缓。这表明，当氧化物是在含硫气氛中长大时，氧化物结构要发生调整，以适应阳离子通过它向外迁移。

阳离子和第二种氧化剂渗透保护性氧化物锈层的问题值得进行更广泛地研究。

Incoloy 800在空气中预氧化，得到 Cr_2O_3 锈层同时覆盖有 MnCr_2O_4 ，然后暴露在 Ar-10\%CH_4 的渗碳气氛中，可发现金属内部有内碳化物析出区^[15]。热循环、或简单地冷到室温，增强

渗碳，这强调说明了含碳气体渗过锈层这一机理的物理本质。在正常情况下，渗透率可能很低，但必须考虑，设计的合金要连续暴露于这种条件下数年之久。

6.5 小 结

本章阐明了，在复杂的气氛中，按热力学判断只能生成一种组分的锈层条件下，是如何生成复杂锈层的。只有统盘考虑与动力学和热力学有关的诸因素，才能正确理解复合锈层的生成。第二个重要的问题是，保护性锈层破坏的最主要机理步骤之一是第二种氧化剂物质^[8]或外来阳离子^[12]的渗透，穿过这些锈层。这些过程日益被视为是组分发生破坏的主要步骤，虽然这种组分在清洁的大气中很耐氧化，但暴露在含碳或含硫的气态物质气氛中时，则增加了对破坏的敏感性。

参 考 文 献

- [1] Pettit, F. S., Goebel, J. A. and Goward, G. W., *Corros. Sci.*, 9, 903, 1969
- [2] Birks, N., in: *High Temperature Gas-Metal Reactions in Mixed Environments*, ed. S. A. Jansson and Z. A. Foroulis, American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers, New York, 1973; p. 322
- [3] Rahmel, A. and Gonzalez, J. A., *Werkst. u. Korrosion*, 21, 925, 1970; also 22, 283, 1971
- [4] Flatley, T. and Birks, N., *JISI*, 269, 523, 1971
- [5] Wootton, M. R. and Birks, N., *Corrosion*, 12, 826, 1972
- [6] Singh, P. and Birks, N., *Oxid. Metals*, 12, 23, 1978
- [7] Dutta, K. L. and Worrell, W. L., *Met. Trans.*, 9A, 1055, 1978
- [8] Birks, N., in: *Corrosion of High Temperature Alloys in Multicomponent Oxidative Environments*, ed. Z. A. Foroulis and F. S. Pettit, Electrochem. Soc., Las Vegas, 1976; p. 215
- [9] Pope, M. C. and Birks, N., *Oxid. Metals*, 12, 191, 1978
- [10] Singh, P. and Birks, N., *Werkst. u. Korrosion*, 31, 682, 1980
- [11] Rowlands, P. C. et al., in: *Metal-Slag-Gas Reactions and Processes*, ed. Z. A. Foroulis and W. W. Smeltzer, Electrochem. Soc., Toronto, 1975; p. 409

[12] Perkins, R. A., Corrosion in high temperature gasification environments, *3rd Annual Conference on Materials for Coal Conversion and Utilization*, DOE, October 1978

[13] Giggins, C. S. and Pettit, F. S., *Oxid. Metals*, **14**, 363, 1980

[14] Cox, M. G. C., McEnaney, B. and Scott, V. D., *Phil. Mag*, **26**, 839, 1972; also **29**, 595, 1974

[15] Meier, G. H. and Perkins, R. A., *Oxid. Metals*, **17**, 235, 1982

第七章 热 腐 蚀

7.1 引 言

除了活性气体能引起合金浸蚀之外，在工业环境中，特别是在含有矿物燃料燃烧产物的环境中，合金还要经受在金属或氧化物表面形成的盐沉积，通常是硫酸盐的沉积，而引起的浸蚀形式。这种浸蚀形式称为热腐蚀。这种形式浸蚀的严重程度可能是灾难性的，并且对某些参数，如沉积物成分、气氛、温度和温度循环、磨蚀、合金成分及合金显微结构等是很敏感的^[1]。本章的目的就是向读者介绍发生热腐蚀的机理。使用的例子都是经常碰到的与 Na_2SO_4 沉积有关的例子。

一旦在合金表面上形成沉积物，则它对合金耐蚀性的影响程度就和沉积物是否熔化、它是怎样粘附的，以及它浸润表面的范围等有关。尽管已经知道，某些致密而较厚的固态沉积物很明显地引起强烈的腐蚀，但是，一般来说，产生严重的热腐蚀，必然有液态沉积物。对于粘附性和对金属浸润与热腐蚀的关系尚未加以研究。

一旦合金表面有部分或全部被熔融盐浸润，则产生了严重腐蚀的条件。已经观察到，实际上所有敏感合金的热腐蚀均分成两个阶段：即诱发阶段和扩展阶段，在诱发阶段，腐蚀率较低，在扩展阶段，腐蚀迅速，往往发生灾难性腐蚀。图7.1示出了工业合金IN-738的热腐蚀阶段。在诱发阶段，慢慢使合金变得对快速浸蚀敏感起来。这种变化包括合金里形成保护性锈层的元素（通常是Al或Cr）的消耗，由于硫通过锈层的渗透在合金中形成硫化物，氧化物溶解到盐中，并在锈层中产生长大应力。这种变化也可使盐的成分变得更富于腐蚀性。诱发阶段的持续时间和大量参数有关，如合金成分、合金显微组织、盐的成分、气氛、温度、热循环范围、盐的厚度、试样几何形状以及存在或不存在磨蚀

的条件等等,它可从几秒钟变到数千小时。在大多数情况下,诱发阶段终止,接着就是盐通过锈层发生局部渗透,跟着则沿锈层—合金界面扩展。当盐达到氧活度较低的区域,并与已消耗掉Al或Cr的合金接触,通常在这种情况下就进入快速扩展阶段。依合金和暴露条件不同、扩展阶段可有几种方式。

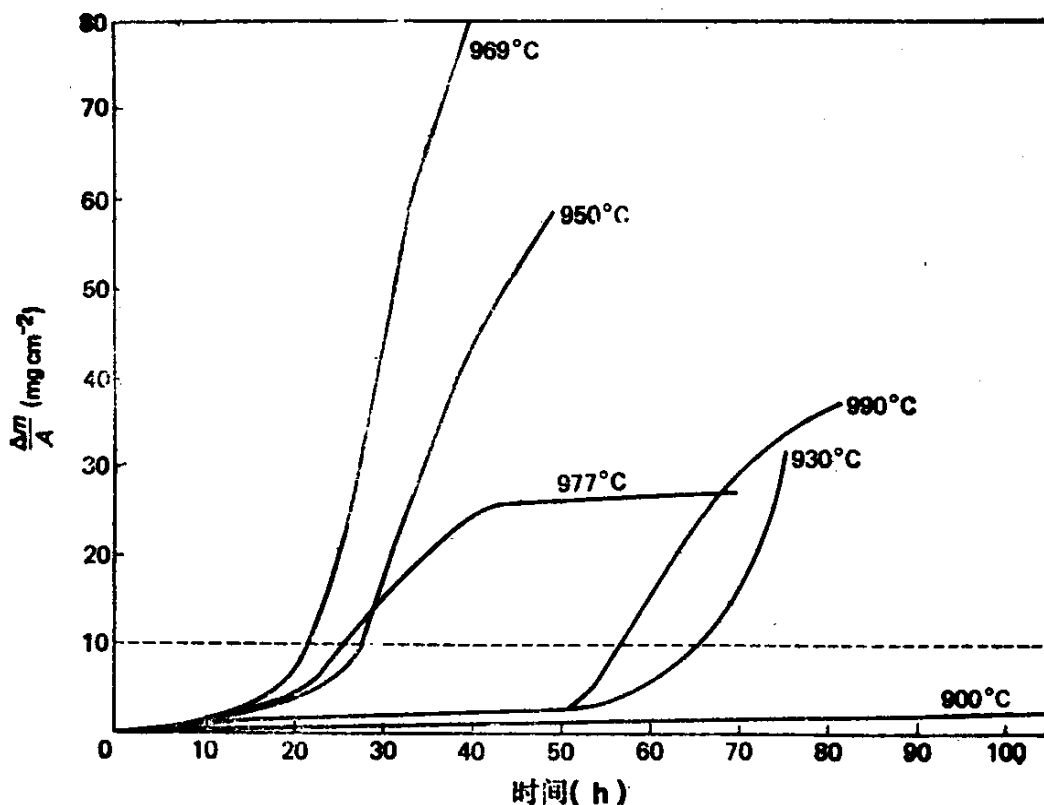
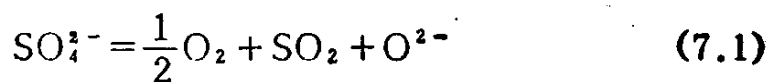


图 7.1 IN-738合金表面涂有 $1\text{mgcm}^{-2}\text{Na}_2\text{SO}_4$, 在 10^5Pa (1atm) O_2 压下的质量变化—时间曲线

一种扩展方式包括盐溶解反应。可把硫酸钠认为是由碱性组分 Na_2O (或 O^{2-} 离子) 和酸性组分 SO_3 组成的。盐溶解反应包括碱性溶解和酸性溶解。在碱性溶解中,氧化物锈层同 Na_2O 反应并以阴离子物质形式溶解在盐中;在酸性溶解中,锈层同 SO_3 反应,并以阳离子物质形式溶解在盐中。在液态硫酸钠沉积物中,硫酸根离子按下式分解:



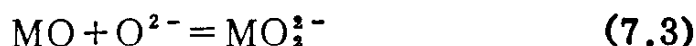
因此，硫酸钠熔盐具有氧离子，或 Na_2O ，其活度由氧和二氧化硫酸化学位所确定。

在酸性熔解中，熔体的氧离子浓度与需要维持金属氧化物电离反应平衡的值比较，是较低的，电离反应为



相应地，随硫酸盐熔盐中氧离子浓度变低，当金属氧化物按方程7.2简单地电离进入熔盐时则可能产生酸性熔解。

如果与下式平衡需要形成络合阴离子的活度比较，硫酸盐熔盐的氧离子活度较高，



则可能形成络离子，并且金属氧化物可能以络合阴离子的形式溶解在硫酸盐熔盐中。这个过程称为碱性熔解。 NiO 的两种熔解反应用溶解度图^[2]表示在图7.2上。当 Na_2O 的活度为 10^{-10} 时，存在

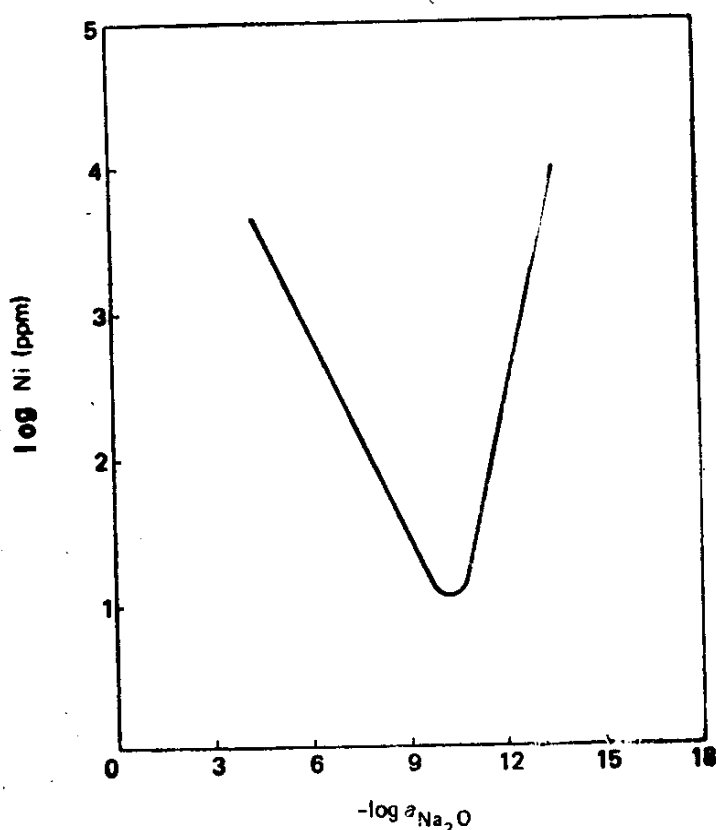
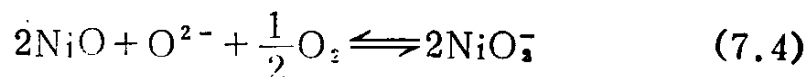
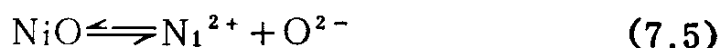


图 7.2 在1200K熔融的 Na_2SO_4 中 NiO 的溶解度 (引自 Gupta和Rapp^[2])

一个最小溶解度。溶解度按下列反应随 Na_2O 活度的增加（或 p_{SO_3} 降低）而增加：



这相当于碱性熔解，它随 Na_2O 活度的减小按下列反应而增加：



这相当于酸性熔解。其它氧化物，也会产生类似的溶解行为。

当然，各种络合阴离子的稳定性是不同的，对一种氧化物能导致酸性熔解的条件，对另一种氧化物可能引起碱性熔解。酸性和碱性的概念是相对的，它是对于发生的反应而言的，而不仅是对熔化条件而讲的，也就是说，对每一种氧化物，都存在图7.2所示的关系，它分酸性熔解条件和碱性熔解条件。不同氧化物的曲线，都会根据所包含化合物的相对稳定性，而在上述图中向左或向右移动。

7.2 碱性熔解

图7.3给出了经受热腐蚀的Ni的氧化速度，迭加上的显微照片指出反应顺序。这个顺序的示意图见图7.4。

加热纯Ni，表面生成一薄层NiO，其上覆盖熔化的 Na_2SO_4 。Goebel和Pettit^[3]最先指出，继续形成氧化物会很快降低盐中的 p_{O_2} ，于是硫的化学位相应变高，引起它通过氧化物薄层输运并在锈层—金属界面上生成硫化物（图7.4a）。硫输运的本质还没有弄清，但事实表明，在900℃时，10秒后就能观察到硫化物，这表明，这种输运不是硫离子通过NiO晶格扩散引起的。Wagner等^[4]发现，S在NiO中的扩散系数和氧分压有关，大约在 $10^{-14} \sim 10^{-12} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 数量级。如果选这个值为 $10^{-13} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ，在10秒钟内于900℃下扩散的距离为 10^{-6}cm 数量级，它比最初形成的NiO锈层厚度要小。因此，看来更可能的迁移机理是， SO_2 分子通过诸如锈层中微裂纹等缺陷渗透进来，Wootton和Birks^[5]已经发现Ni在Ar— SO_2 混合气体中的氧化属于这一机理。 SO_2 的来源是

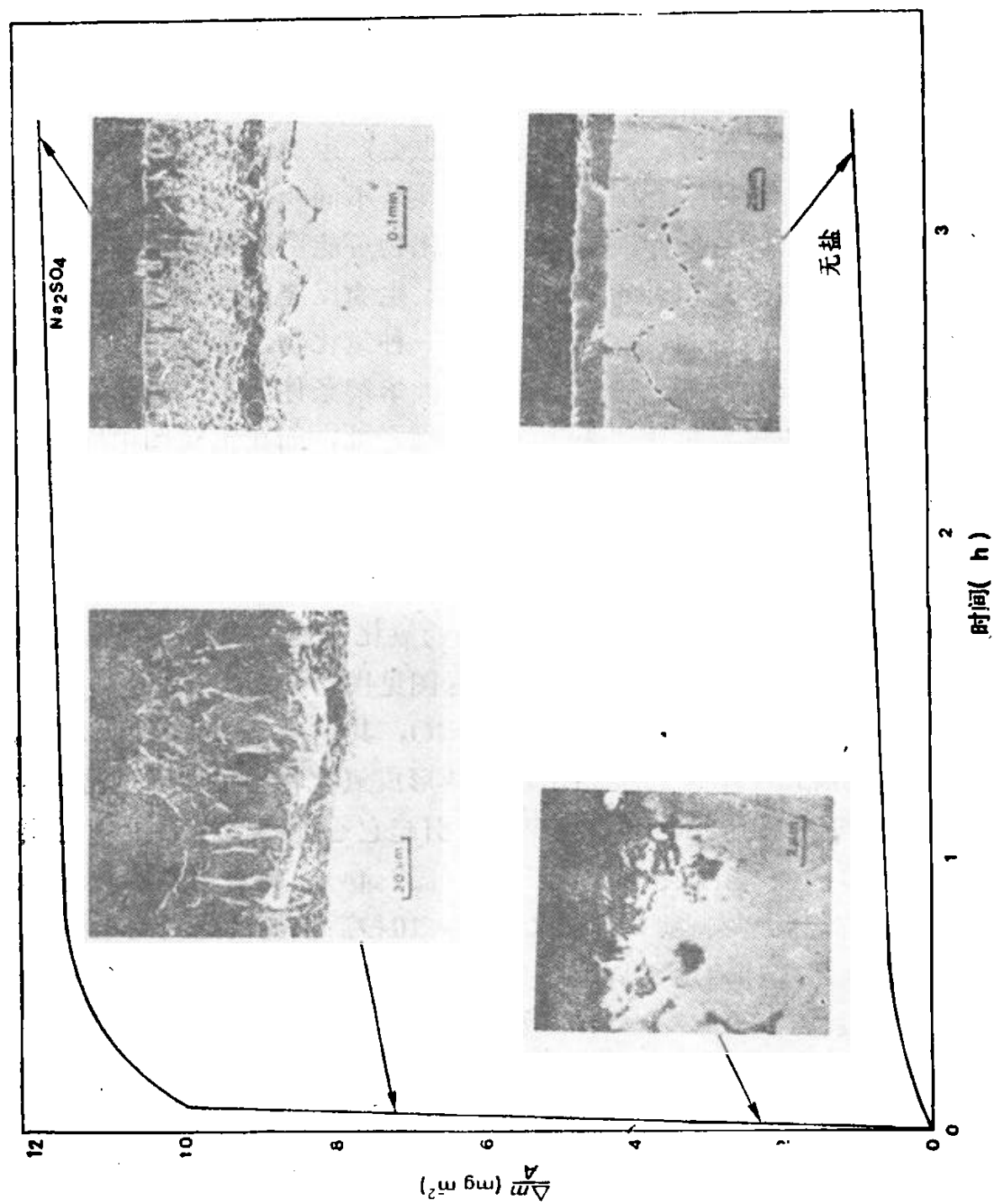


图 7.3 有与没有 Na_2SO_4 沉积物时, Ni的质量变化—时间曲线

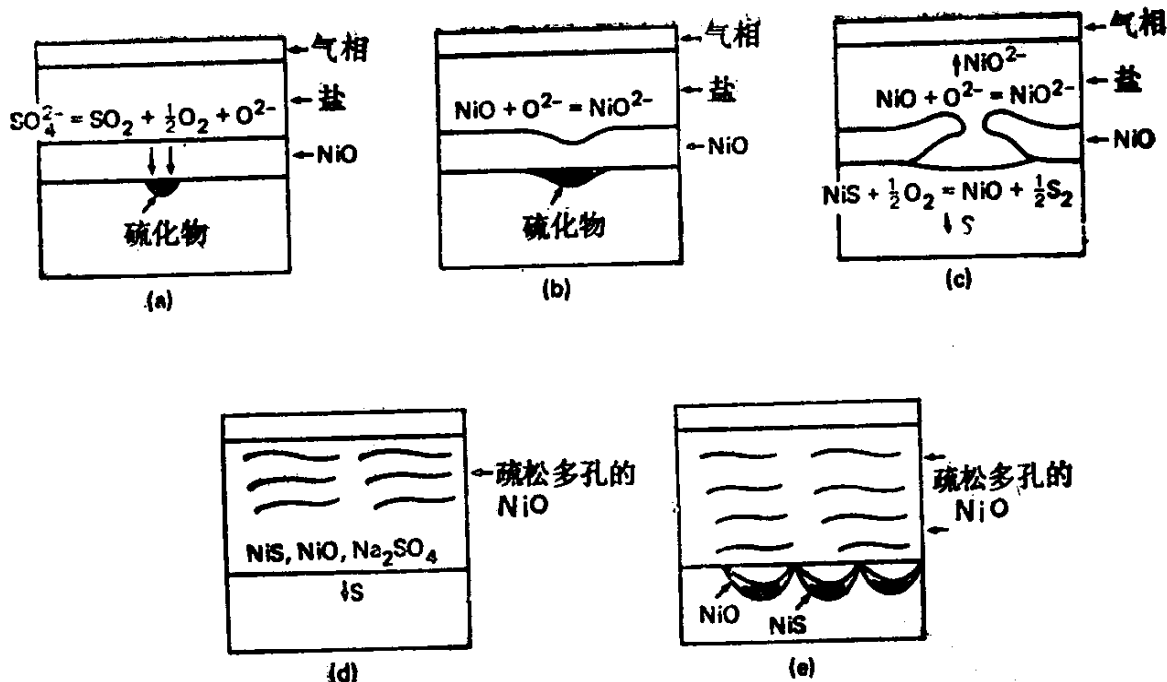
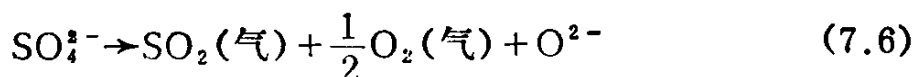


图 7.4 说明 Na_2SO_4 在 10^5Pa (1atm) O_2 中引起纯Ni热腐蚀的示意图

硫酸盐的分解:



从式7.6可以看出, 当 SO_2 和 O_2 消耗时, 盐内氧离子活度增加, 以维持平衡, 从而使盐更呈碱性。形成硫化物的区域, 碱度增加达最大值, 也就是说, 这里 SO_2 消耗最快, 在这些区域, NiO 锈层将参与反应, 按式7.4, 在熔体中形成可溶性镍酸盐离子(图7.4b), 它们再扩散到盐—气体界面, 在这里由于氧化物离子浓度较低, 它们再以 NiO 形式析出。于是, 锈层的溶解使盐向内渗透, 并使锈层—金属界面扩展(图7.4c), 从而使锈层升起并产生裂纹。这些裂纹实际上是由锈层—金属界面上形成比 Ni 更大摩尔体积的 Ni-S 液相引起的。锈层内的裂纹也使氧渗入, 它们把硫化物氧化, 使游离的硫进一步向金属里渗透。这个过程反复进行, 就产生疏松的蜂窝状 NiO 锈层(图7.4d)并导致硫的扩散,

以及接着氧沿金属晶界扩散 (图7.4e)。最后, 当 Na_2SO_4 被捕获到多孔锈层中, 快速反应停止, 形成致密的保护性 NiO 层。把在 Na_2SO_4 中的反应路径迭加到 Ni-S-O 状态图上, 见图7.5。

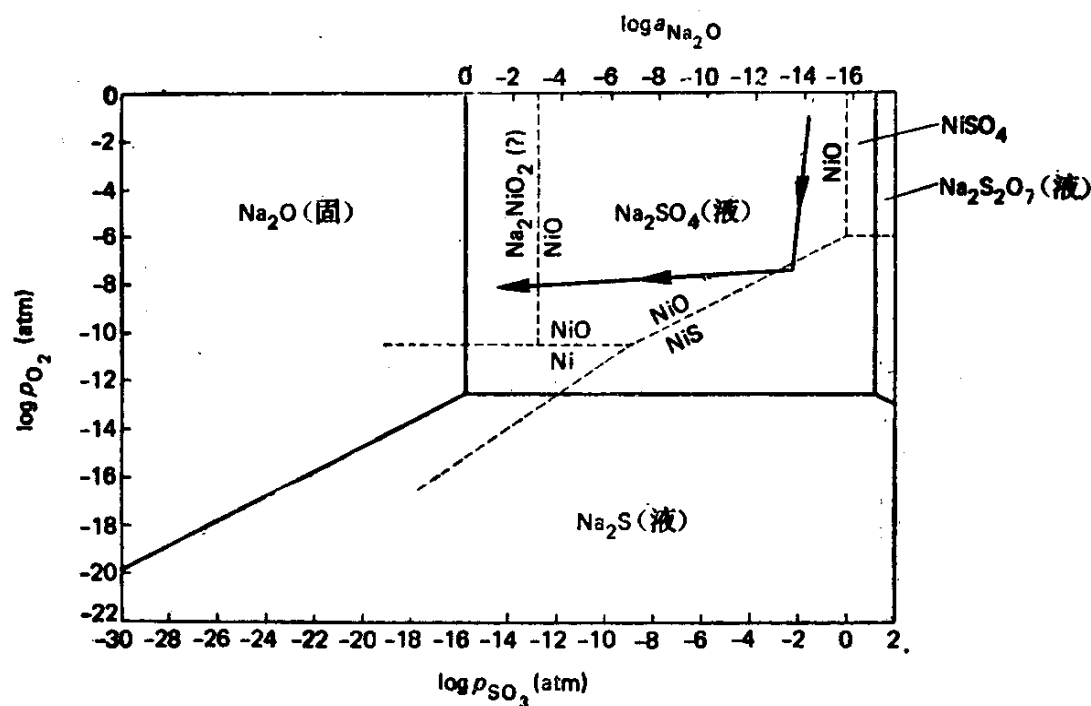
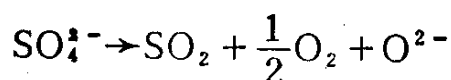


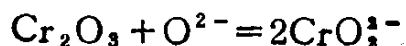
图 7.5 Ni-S-O 和 Na-S-O 系叠加的稳定度图, 示意地说明 Ni 发生热腐蚀的反应路径

正如在 Ni-8Cr-6Al 合金上产生的热腐蚀一样, 当保护性氧化物是 Cr_2O_3 或 Al_2O_3 时, 也观察到同样的碱性溶解方式^[1]。最初形成 Cr_2O_3 和 Al_2O_3 消耗了熔盐中的氧, 降低了氧的化学位。因此, 从7.6式可以看出, 硫酸盐离子进一步分解:

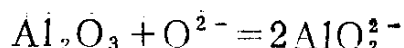


在低氧势下, 硫的活度增加, 导致形成硫化镍。盐的低硫势和低氧势是由于形成了氧化物和硫化物, 从而引起熔盐中氧离子或 Na_2O 活度的增加。

就这样, 由下列反应建立 Cr_2O_3 和 Al_2O_3 的碱性溶解条件:



和



在熔盐溶液中分别形成亚铬酸根和铝酸根离子。这些离子通过盐层向接近盐—气相界面的高氧势区迁移，在那里以 Cr_2O_3 和 Al_2O_3 形式按下式析出并放出氧离子



和



在这个位置的高氧势沿相反方向驱动7.6式，致使氧化物离子。或 Na_2O 活度变得太低，不足以维持络合阴离子存在，从而使它们按上式分解。在纯Ni中，不能自身维持这个过程而停止生成硫化物。

7.3 酸性溶解

酸性溶解还可再细分为合金诱导酸性溶解和气体诱导酸性溶解。在合金诱导酸性溶解中、盐里的酸性条件是由合金中的物质溶解，再与 Na_2O 强烈反应而产生的；气体诱导酸性溶解的酸性条件是通过气相相互之间反应建立起来的。

合金诱导酸性溶剂通常是难熔金属氧化物在 Na_2SO_4 中溶解的结果（例如： Mo 、 W 和 V 分别形成钼酸盐、钨酸盐和钒酸盐），这样就降低了熔盐中氧化物离子浓度。这使盐更呈酸性，盐中的氧化物按7.2式发生电离。工业合金B-1900（ $\text{Ni-8Cr-6Al-6Mo-10Co-1.0Ti-4.3Ta-9.11C-0.15B-0.07Zr}$ ）是这一过程的最好例子。很早以来，人们就认识了B-1900抗氧化与耐热腐蚀之间的重大差别。图7.6表明，在存在有 $1\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}\text{Na}_2\text{SO}_4$ 涂层条件下，B-1900在 950°C 时的氧化速率。（简单的氧化速率太小，在图7.6的锈层上观测不出）过了一个短暂的孕育期之后，产生急剧的加速增重。反应期间试样表面形成的氧化锈层非常疏松，而且很厚，带有层状组织，这种组织在冷到室温时就会剥落。用X射线衍射分析剥落的锈层表明，它含有大量的 NiO 和少量的

NiMoO_4 及尖晶石。试样表面残留的氧化物含有大量的 NiMoO_4 。因此,很明显,剥落的氧化物正好在 NiMoO_4 层的上面, NiMoO_4 则紧靠合金—氧化物界面。这个区域的金相照片见图7.7。表明富Mo相区仅限于外面疏松锈层和内部基体之间一个狭窄区域。这层里含有钠、硫、钼、钨、镍、铬和铝。看来这个区可能是 Na_2SO_4 和 Na_2MoO_4 的固溶体,其中溶解有 Al_2O_3 、 Cr_2O_3 、 NiO 和 Ta_2O_5 。越过这个区,层状锈层中主要含有 NiO 。在金属—锈层界面上内氧化物主要是由铬和铝的氧化物组成的。很清楚,在合金表面不能产生连续的 Cr_2O_3 和 Al_2O_3 氧化物层。在呈条状的内氧化物前端形成球型含铬的硫化物颗粒。

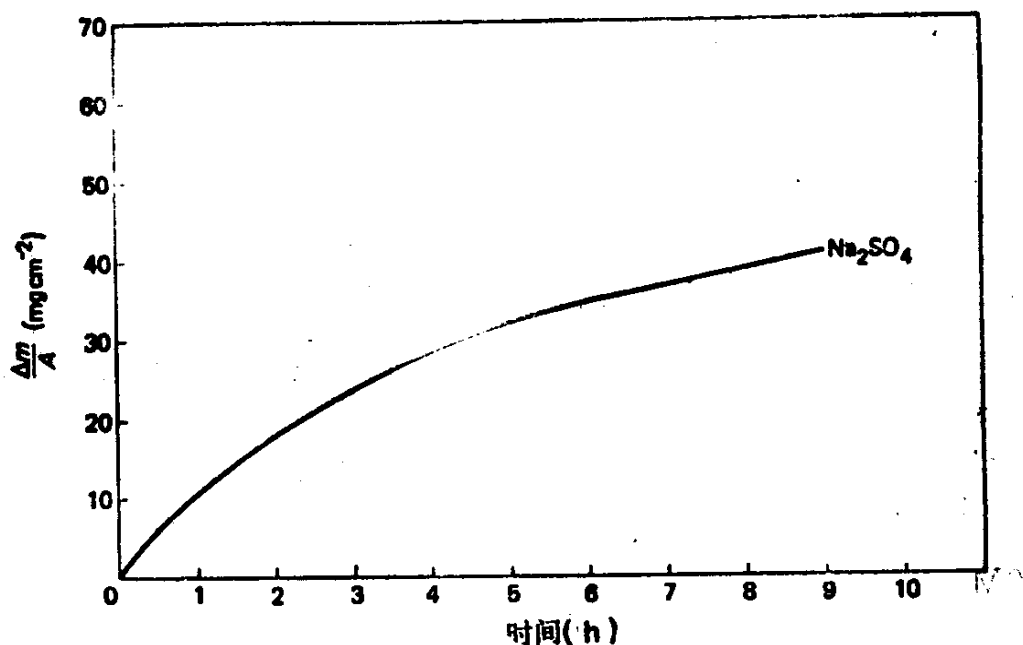


图 7.6 B-1900涂上 $1\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}\text{Na}_2\text{SO}_4$, 在 $10^5\text{Pa}(1\text{atm})$
 O_2 下于 950°C 时的质量变化—时间曲线

当气氛含有相当高的 SO_3 分压, 即 Na_2SO_4 的酸性组分很高时, 产生气体诱导酸性浸蚀。在这些条件下, 反应7.3向左进行, 产生低氧离子或 Na_2O 活度的熔盐。这种形式的热腐蚀主要发生

在600~800℃之间的较低温度下。这种形式的腐蚀机理仍然不太明瞭，但腐蚀形貌独具特色，往往呈点状。

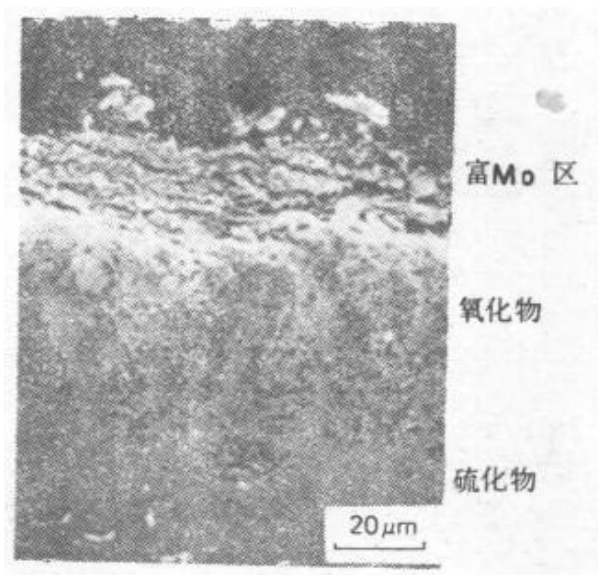
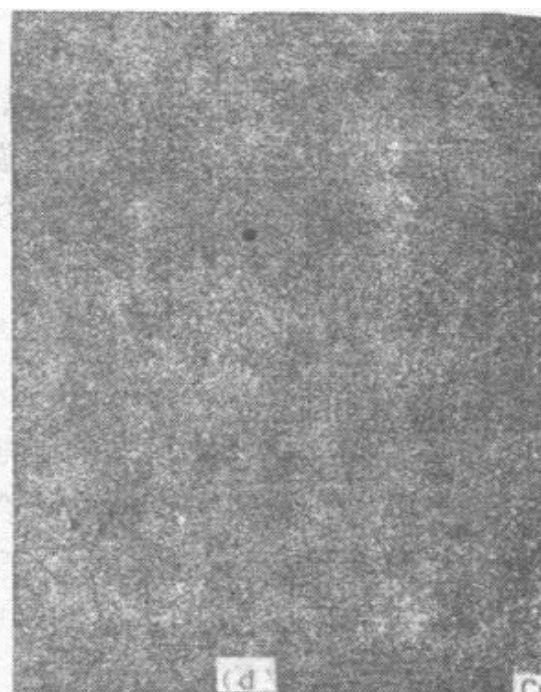
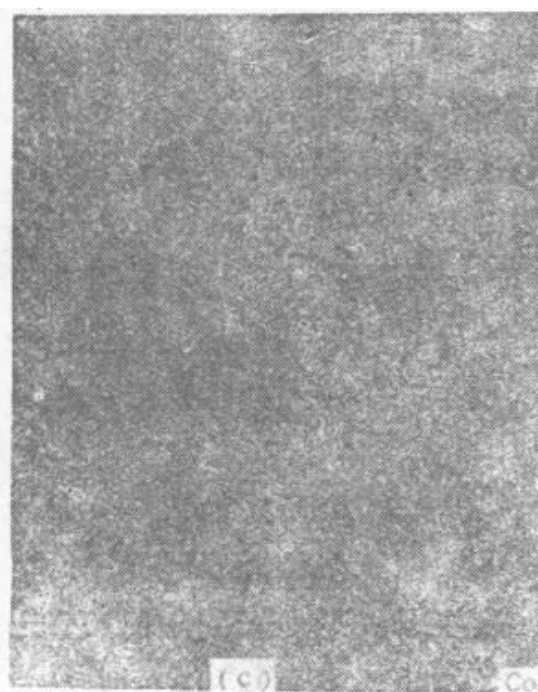
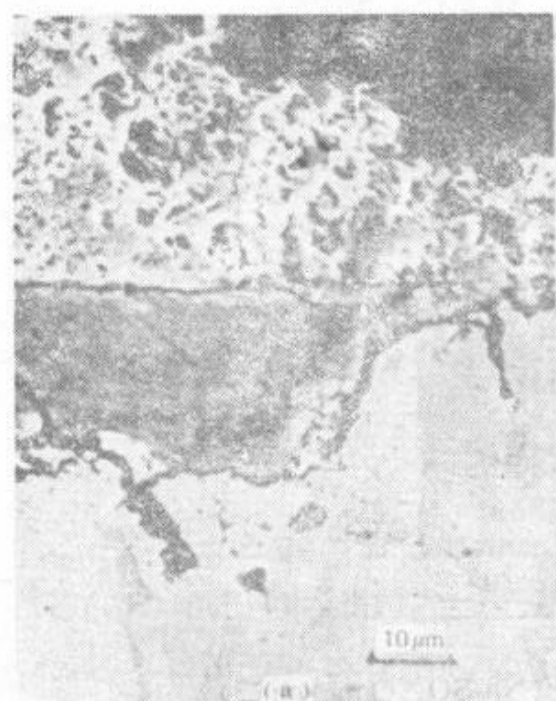


图 7.7 于950℃氧化10小时后有 Na_2SO_4 ($1\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$)
涂层的B-1900生成的锈层

图7.8是把有 Na_2SO_4 涂层的Co-18Cr-6Al合金暴露在含氧气氛中，气氛中的 $p_{\text{SO}_3}=2\times 10^2\text{Pa}(2\times 10^{-3}\text{atm})$ ，在750℃下48h之后形成的腐蚀点。在这些点蚀坑内，富集有铝和铬，外层富集了钴，坑底富集有硫。虽然没有完全建立起反应机理，但已经知道会发生如下步骤。 CoO 和 SO_3 反应形成 CoSO_4 、 CoSO_4 与 Na_2SO_4 形成低熔点溶液。于是，液态盐渗过 Al_2O_3 锈层。由于从合金中选择溶解Al，形成交替的Al和Cr化合物层。贫铝的合金转而生成为 Cr_2O_3 ，构成富Cr区，剩下的Co扩散到液相—气相界面形成钴的氧化物或钴的硫酸盐。

热腐蚀的扩展也可以借助于合金与盐的组分反应而进行。最重要的组分是硫、碳和氯化物。形成保护性氧化物锈层的元素，如铝和铬，发生广泛的硫化作用后，往往形成不具保护作用的氧化物层。即使生成的硫化物再溶解，重新生成 Cr_2O_3 和 Al_2O_3 ，由于铬和铝在硫化物中的集中，从而显著改变了它们向合金—锈层界面的扩散通量。



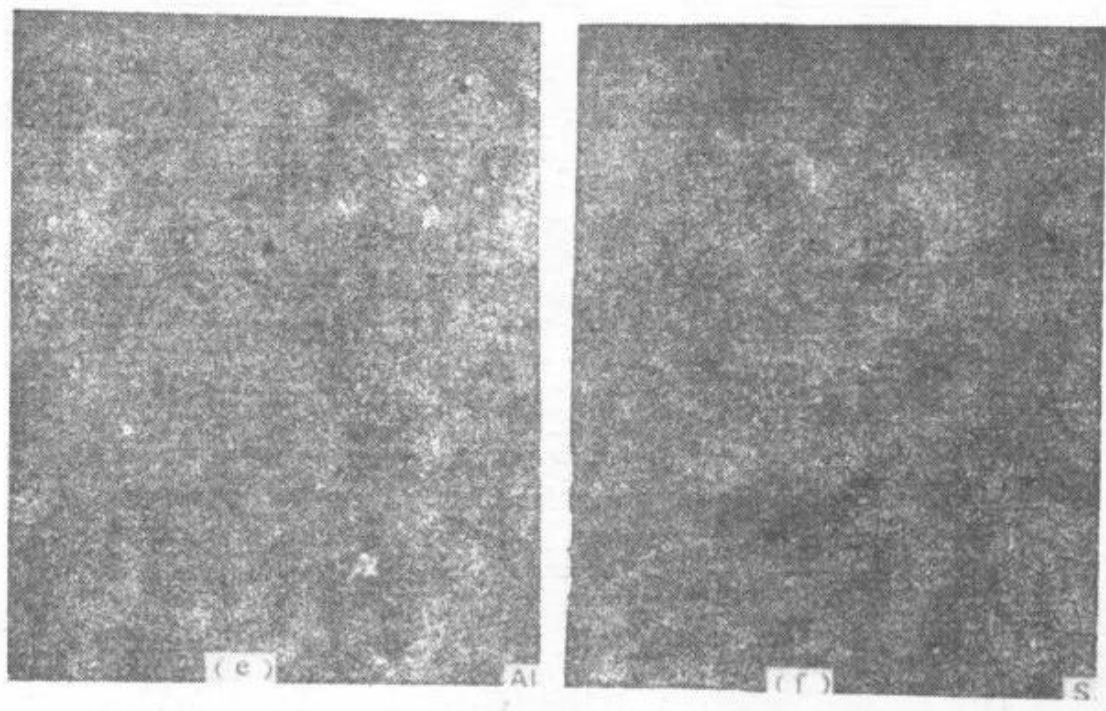


图 7.8 有 Na_2SO_4 涂层的Co-18Cr-6Al合金于750°C暴露
在 $\text{O}_2 + \text{SO}_3$ ($p_{\text{SO}_3} = 2 \times 10^2 \text{Pa} \approx 2 \times 10^{-3} \text{atm}$) 气氛中48h
后的腐蚀形貌。(a) 和 (b) 扫描电镜照片, (c)、(d)、
(e) 和 (f) 为 (a) 的钴、铬、铝和硫的X-射线图

碳（例如在燃烧过程的某些阶段所生成的）的存在往往加速热腐蚀。碳的主要影响是降低盐内氧压，增加硫压。这样就加速了对这些条件敏感的机制，即碱性溶解和硫诱导腐蚀。

沉积物中存在的NaCl会大大加速热腐蚀，见图7.9。可以看出，工业合金FSX-414 (Co-29.5Cr-7W-10Ni-2Fe-0.35C)在没有盐存在时，腐蚀很慢，有 Na_2SO_4 存在时腐蚀也很慢，但沉积物中有NaCl存在时大大加速热腐蚀。

虽然含NaCl盐引起的绝对增重不是灾难性的，但合金的有效厚度急速减小。这种减小是由于形成的内硫化物和内氧化物中含有孔洞。在没有NaCl时不产生这些孔洞（见图7.10）。

这种形貌是由于氯渗透到合金中一定深度，这里 p_{O_2} 很低，并且可能形成铬的挥发性氯化物。气态物质的形成导致孔洞，这

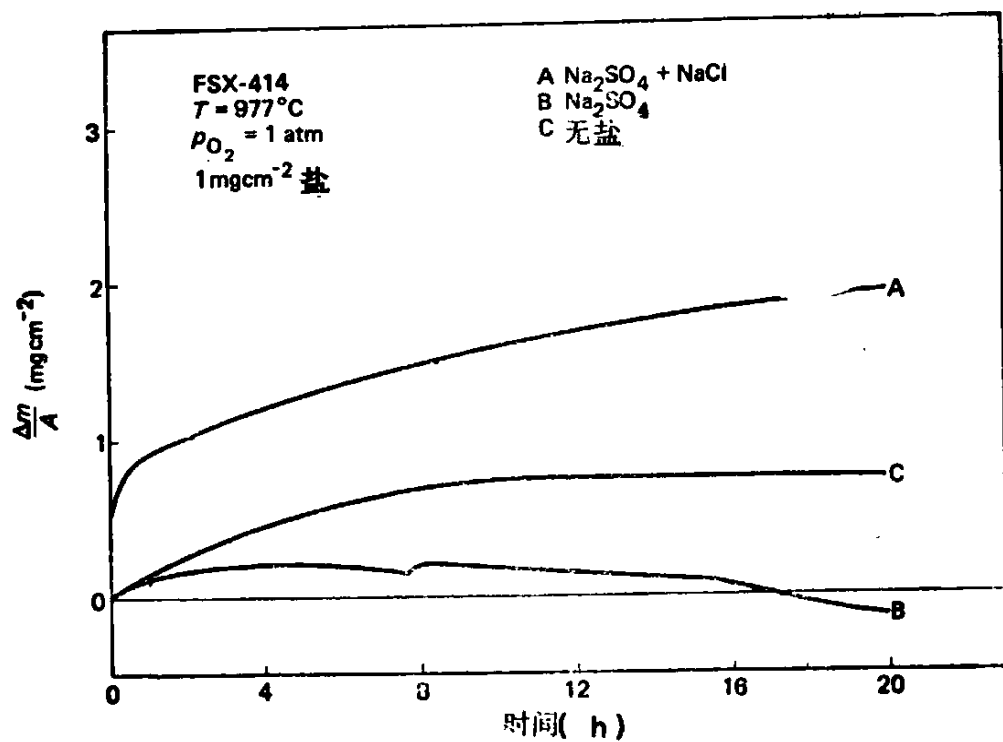


图 7.9 FSX-414合金在977°C下沉积物组分对氧化速率的影响

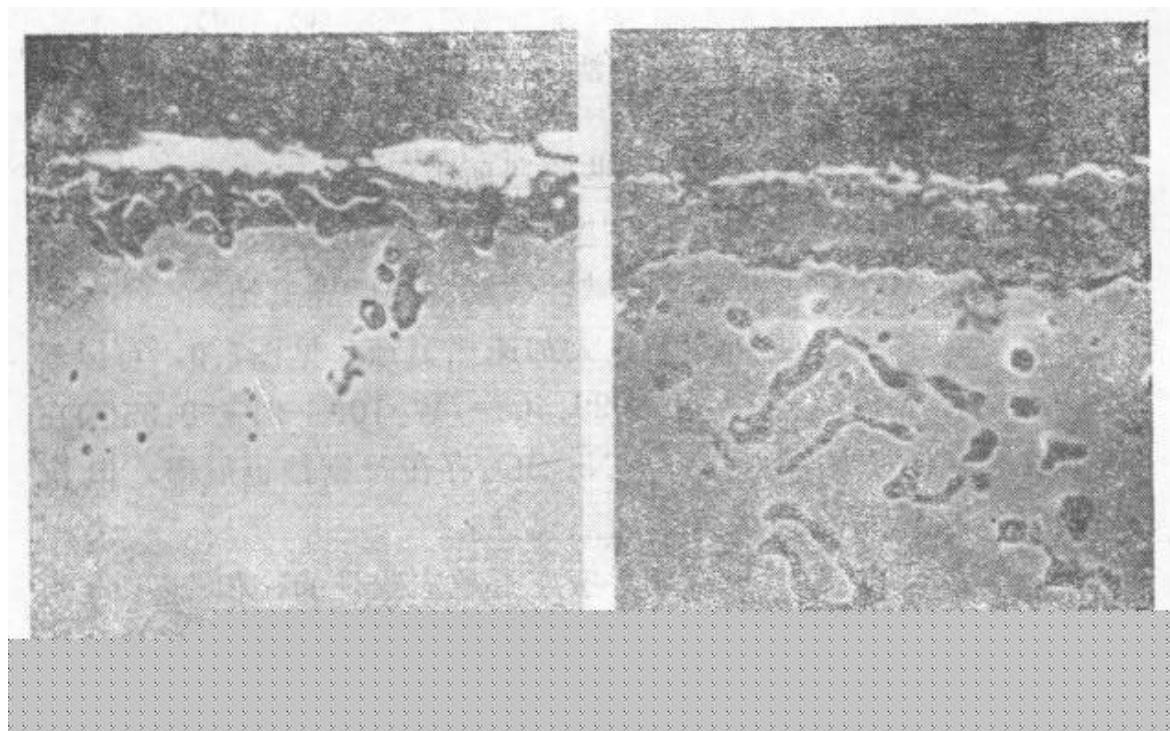


图 7.10 在977°C 10^{-5} Pa (10^{-5} atm) O_2 中涂有(a) Na_2SO_4 和 (b) $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 20\% \text{ NaCl}$ 的FSX-414合金的氧化形貌

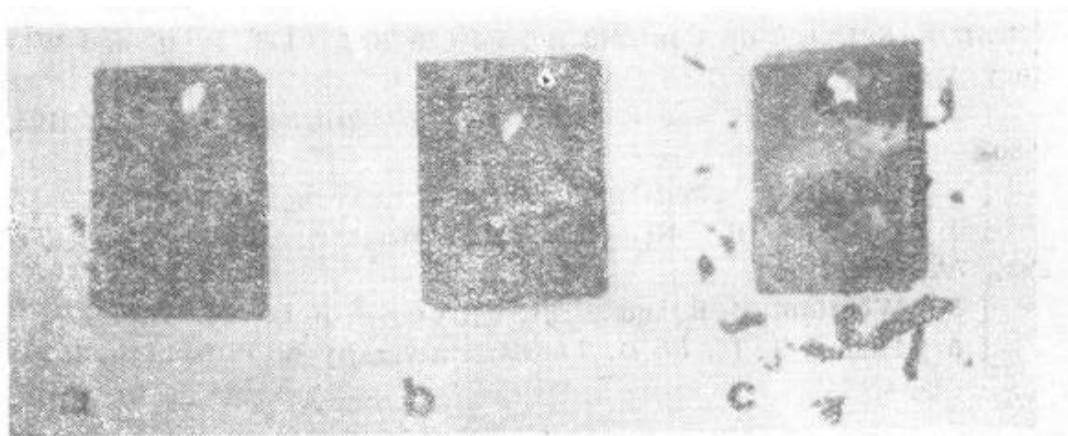


图 7.11 Na_2SO_4 和 NaCl 对FSX-414合金锈层剥落的影响
(a) 没有盐, (b) Na_2SO_4 , (c) $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$

些孔洞尔后氧化, 当气态物质向合金—锈层界面移动时, 形成细碎的氧化物颗粒。 NaCl 的存在还会使合金冷却时发生锈层剥落, 见图7.11。在表面上形成 Cr_2O_3 和 Al_2O_3 氧化物层的钴合金和铬合金中也会发生类似现象。

7.4 小 结

上面的讨论例举了代表特殊的浸蚀形式的各种典型的腐蚀形貌。但是, 应该认识到, 这些浸蚀形式往往会同时发生, 不是在合金表面同一点相继发生, 就是在不同点同时发生。已经观察到在Ni-Cr-Al合金^[1]上相继受到碱性熔解和硫化作用的浸蚀, 在纯镍上也观察到类似的现象。B-1900合金在酸性熔解前往往能观察到起始的碱性熔解。也观察到硫化与酸性熔解共同作用引起IN-738合金破坏。从上面的讨论也可以看出, 碳和氯化物的作用可能伴随许多其它浸蚀形式共同发生。因此, 要研究热腐蚀的不同机理, 最重要的是要认识到暴露条件有明显的不同。这些条件包括合金的显微组织、盐沉积层的厚度、热循环、沉积物组分、气氛组分和温度等。

参 考 文 献

- [1] Giggins, C. S. and Pettit, F. S., Hot corrosion degradation of

metals and alloys-a unified theory, *Final Report to Air Force Office of Scientific Research on Contract no. F44620-76-C-0123*, Pratt and Whitney Aircraft, June 1979

[2] Gupta, D. K. and Rapp, R. A., *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 2194, 1980

[3] Goebel, J. A. and Pettit, F. S., *Met. Trans.*, **1**, 1943, 1970

[4] Chang, D. R., Nemoto, R. and Wagner, J. B., Jr., *Met. Trans.*, **7A**, 803, 1976

[5] Wootton, M. R. and Birks, N., *Corros. Sci.*, **12**, 829, 1972

[6] Huang, T. T., *Ph.D. Thesis*, University of Pittsburgh, 1979

第八章 金属保护气氛控制

8.1 引言

在生产过程中，金属在高温气体中的暴露可概括为两种情况：

- (1) 为继续加工或成型的再加热；
- (2) 为尔后的最终热处理，有时是为了对成品部件最终热处理而进行的再加热。

在为继续加工或成型而进行再加热时，主要关心的是，在冶金工艺条件下，尽可能迅速而经济地把部件加热到加工温度，以防止金属内元素重新分布和产生热裂纹。此外，金属常常直接暴露在燃烧燃料的气氛中，这种气氛含有约1%的过量氧气，以保障燃料完全燃烧，从而最经济地使用燃料。在这种条件下，不大可能控制气氛，由于氧化或生成氧化皮而造成的表面损伤（对于钢还会产生脱碳）必须在后部工序中除掉。当然，如果材料表面在被加热前已经存在某些不希望有的缺陷，也可以允许产生锈层，以便除掉或减少这些缺陷。

对于在加热期间对表面变质敏感的合金，可用控制气氛组分的办法，以减小和避免这种危害，也可使用涂层的方法，以使合金免遭气氛的破坏。

在这种情况下采用涂层法保护大吨位产品并不经济，但在进行表面硬化处理时，涂层可以用来引起选择渗碳等。此外，往往是在维修期间使用涂层，它是避免基体合金短期损伤的一种颇为成功的方法。

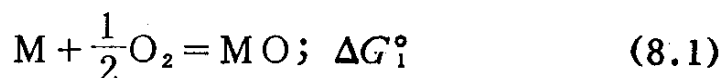
本章涉及的内容是在为了加工成型或热处理而再加热时，为控制表面反应而使用的气体气氛。

控制气氛的最主要应用范围是成品部件、机加工部件或形状复杂制品的热处理，因为这些部件产生表面损伤后，不容易再做

处理以消除损伤。由于这个原因，把气氛控制分为两个方面：首先，处理的目的是为了表面防止氧化，其次，设计时要考虑进行特殊的表面反应，如渗碳、渗氮等。本书所涉及的仅限于前者。

8.2 防止或控制氧化物层的形成

这主要是一个控制气氛的氧分压，使其足够低从而防止氧化的问题。很简单，对于金属，它要按下式发生氧化：



这里MO是金属M的最低价氧化物，要防止氧化，必须控制氧分压，使其不超过某一个值：

$$(p_{O_2})_{M/MO} = \exp(2\Delta G_1^\circ / RT) \quad (8.2)$$

遗憾的是， $(p_{O_2})_{M/MO}$ 是温度的函数，在低温下才具有较低的值。因此，如果设计的气氛在高温下是有效的，那末在冷却后温度降低时，气氛就可能变成氧化的了。所以，当金属冷却时，表面生成氧化物层。虽然，金属表面的金相损伤可以忽略，但表面没有颜色，也就是说失去了光泽。通过加速冷却或者刚好在冷却之前或冷却期间改变气氛，降低氧分压，可以在一定程度上克服这种现象。

对于合金，很显然，当决定所使用的气氛成分时，必须考虑大多数组分的临界反应。为此目的，合金组分的活度必须是已知的，因为，如果在8.1式中金属M的活度是 a_M ，相应的平衡氧分压由下式给出

$$(p_{O_2})_{a_M/MO} = \frac{1}{a_M^2} \exp(2\Delta G^\circ / RT) \quad (8.3)$$

如果合金中金属的活度是未知的，那末，假设固溶体是理想的，可用摩尔分数代替活度以给出实验周围的氧分压值，使之建立在正确的气氛组分下。

图8.1和表8.1是利用Kubaschewski等^[1]得到的热力学数

据, 给出的铜、铁、镍、铬及其氧化物, 在各种活度下的平衡氧分压值。

从图8.1和表8.1可以看出, 氧分压是很低的, 特别是铬。当温度降低时, 氧分压降低的趋向也是很明显的。最后, 金属活度降低虽然导致氧分压升高, 实际上, 这种影响相当小。

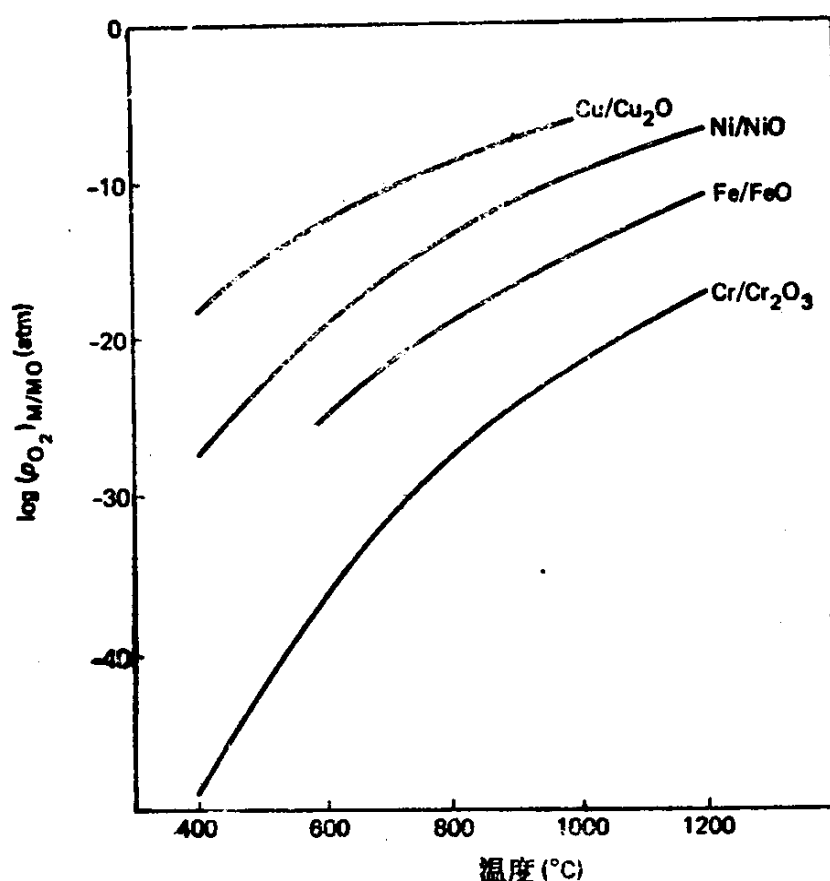


图 8.1 几种金属—氧化物体系的平衡氧分压

8.3 实验室提供的保护气氛

8.3.1 真空

为了防止表面形成氧化物, 首先考虑的, 也可能是最简单的措施就是真空热处理。

通常, 真空是相对于空气而言的, 它可以把氧分压减到 $10^{-5} \sim 10^{-6}$ Pa ($10^{-10} \sim 10^{-11}$ atm)。把这个值与图 8.1 的值比较, 可以看到, 它对于铜大于 670°C , 镍大于 950°C , 铁大于 1200°C 是有效

表 8.1 近似平衡氧分压, Pa(atm)

金属	活 度	400°C	600°C
Cu	1	$4.8 \times 10^{-14} (4.8 \times 10^{-19})$	$3.4 \times 10^{-8} (3.4 \times 10^{-13})$
	0.5	$7.6 \times 10^{-13} (7.6 \times 10^{-18})$	$5.6 \times 10^{-7} (5.6 \times 10^{-12})$
Ni	1	$1.7 \times 10^{-23} (1.7 \times 10^{-28})$	$9.1 \times 10^{-15} (9.1 \times 10^{-20})$
	0.5	$6.8 \times 10^{-23} (6.8 \times 10^{-28})$	$3.6 \times 10^{-14} (3.6 \times 10^{-19})$
Fe	1	$1.3 \times 10^{-29} (1.3 \times 10^{-34})$	$2.4 \times 10^{-20} (2.4 \times 10^{-25})$
	0.5	$5.2 \times 10^{-29} (5.2 \times 10^{-34})$	$1.8 \times 10^{-19} (1.8 \times 10^{-24})$
	0.1	$1.3 \times 10^{-27} (1.3 \times 10^{-32})$	$2.4 \times 10^{-18} (2.4 \times 10^{-23})$
Cr	1	$7.9 \times 10^{-45} (7.9 \times 10^{-50})$	$1.7 \times 10^{-31} (1.7 \times 10^{-36})$
	0.1	$3.7 \times 10^{-44} (3.7 \times 10^{-49})$	$7.9 \times 10^{-31} (7.9 \times 10^{-36})$
	0.01	$1.7 \times 10^{-43} (1.7 \times 10^{-48})$	$3.7 \times 10^{-30} (3.7 \times 10^{-35})$
金属	800°C	1000°C	1200°C
Cu	$1.4 \times 10^{-4} (1.4 \times 10^{-9})$	$4.4 \times 10^{-2} (4.4 \times 10^{-7})$	液态
	$2.2 \times 10^{-3} (2.2 \times 10^{-8})$	$7.0 \times 10^{-1} (7.0 \times 10^{-6})$	液态
Ni	$2.7 \times 10^{-9} (2.7 \times 10^{-14})$	$1.5 \times 10^{-5} (1.5 \times 10^{-10})$	$8.4 \times 10^{-3} (8.4 \times 10^{-8})$
	$1.1 \times 10^{-8} (1.1 \times 10^{-13})$	$6.2 \times 10^{-5} (6.2 \times 10^{-10})$	$3.4 \times 10^{-2} (3.4 \times 10^{-7})$
Fe	$1.5 \times 10^{-14} (1.5 \times 10^{-19})$	$1.5 \times 10^{-10} (1.5 \times 10^{-15})$	$1.2 \times 10^{-7} (1.2 \times 10^{-12})$
	$6.0 \times 10^{-14} (6.0 \times 10^{-19})$	$6.0 \times 10^{-10} (6.0 \times 10^{-15})$	$4.8 \times 10^{-7} (4.8 \times 10^{-12})$
	$1.5 \times 10^{-12} (1.5 \times 10^{-17})$	$1.5 \times 10^{-8} (1.5 \times 10^{-13})$	$1.2 \times 10^{-5} (1.2 \times 10^{-10})$
Cr	$3.8 \times 10^{-23} (3.8 \times 10^{-28})$	$2.1 \times 10^{-17} (2.1 \times 10^{-22})$	$3.1 \times 10^{-13} (3.1 \times 10^{-18})$
	$1.8 \times 10^{-22} (1.8 \times 10^{-27})$	$9.7 \times 10^{-17} (9.7 \times 10^{-22})$	$1.4 \times 10^{-12} (1.4 \times 10^{-17})$
	$8.2 \times 10^{-22} (8.2 \times 10^{-27})$	$4.5 \times 10^{-16} (4.5 \times 10^{-21})$	$6.7 \times 10^{-12} (6.7 \times 10^{-17})$

的, 但对于铬则完全无效。但是, 由于低温下反应速率很低, 通常可能达到一些极限值, 使低温反应实际上只和处理时间有关。

采用真空处理, 特别是在较高温度下, 对于挥发金属, 例如锰, 总存在组分从表面区损失的可能性。例如, 在这种状态下处理的黄铜, 如果不是全部, 也将会产生严重的锌损失。

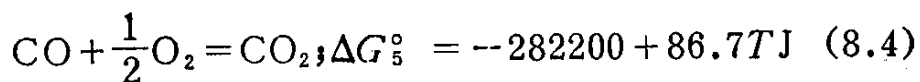
即使采用现代的技术, 也只能在很小的空间内使真空度大于上述值, 而作为实验室应用, 这种技术大大受到限制。

8.3.2 气体气氛

可以使用净化的惰性气体, 主要是氩。但是, 由于难于把氧

分压降低到低于 10Pa (10^{-6}atm), 这样的气氛就其效果看, 大大依赖于降低氧分压时的减慢反应的速率。惰性气体的生产是很昂贵的, 因此, 大大限制了它在实验室中的应用。

因此, 更重要的是, 通过使用氧化一还原气体混合物来提供低氧分压。它们是与氧平衡的氧化性物质和还原性物质的混合物, 例如



从这里得

$$p_{\text{O}_2} = \left(\frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}} \right)^2 \exp(2\Delta G^\circ_5 / RT)$$

或者, 更常用

$$\frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}} = p_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}} \exp(-\Delta G^\circ_5 / RT) \quad (8.5)$$

因此, 根据8.5式, 对于任一氧分压和温度可计算出二氧化碳和一氧化碳的比。

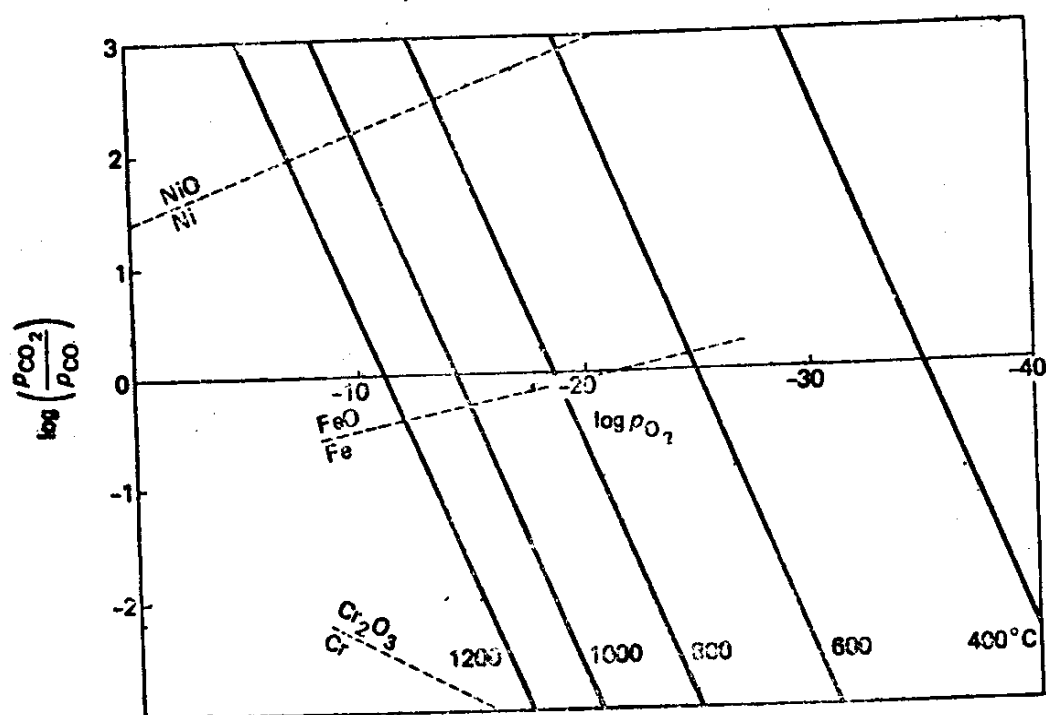


图 8.2 在 CO/CO_2 气氛中氧化一还原条件

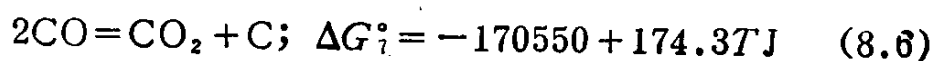
在图8.2中, 对于温度为400、600、800、1000和1200℃绘出了相应的 $p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}}$ 和 p_{O_2} 的值。对于铁、镍和铬也画出了金属和氧化物之间平衡的直线。在 $\log(p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}})$ 值高于这些线之一时, 相应的金属氧化; 而低于这个值时, 相应的氧化物还原。因为 $\log(p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}}) - \log p_{\text{O}_2}$ 线平行, 对任一中间温度计算一点即可画出那个温度的 $\log(p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}})$ 线。

Darken和Gurry^[2]根据Richardson和Jeffes^[3]所做的改进的艾灵哈姆图(见第二章), 研究了类似的更有用的图。

然而, 有某些因素限制了 CO_2/CO 氧化—还原气氛的应用。氧化—还原气体体系的利用在于它的缓冲能力。少量的氧化性杂质或还原性杂质, 或者是氧气渗漏到炉子里, 将参与反应, 并因而消失, 因此要维持希望的氧势, 特别是在流动的气体中。上述比值应接近一个不变的数, 很明显, 最好能做到这一点。比值偏离常数的气氛, 在一定程度上, 失去其缓冲能力。例如, 对于镍, 参见图8.2, 当温度在400~1200℃之间变化, 根据温度变化, CO_2/CO 比值在 10^3 和 10^2 之间波动时, 可以防止表面生成氧化物。这相当于CO含量仅有0.1~1%, 因而, 保护镍是很容易的。

在同样温度范围, 为保护铁 CO_2/CO 比值应在约为3到0.3之间。这种气氛是很容易造成的, 如把气体混合起来, 或者在工业上, 用空气部分燃烧气体燃料以产生这种混合气体。因为比值大约在要求范围内, 这种混合物提供了良好的缓冲作用。

对于铬, 在1000℃所需要的 CO_2/CO 比值为 2×10^{-4} , 且随温度降低而增加。在这种气氛中, 氧化发生之前仅允许气氛中 CO_2 偏离约0.02%, 这样的气氛, 生产费用昂贵而且难于控制。即使这种气氛容易生产和控制, 也还有另一个问题, 那就是气体混合物的碳活度、或碳势问题。 CO_2 和CO混合物具有的碳势见下面反应,



由此得

$$a_c = \frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2}} \exp(-\Delta G^\circ / RT)$$

或

$$a_c = \frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2}} \exp\left(\frac{20606}{T} - 21.06\right) \quad (8.7)$$

因此，基于 CO_2/CO 系统的保护性气氛，会根据被处理的金属的成分，具有从金属中脱除碳，或者向金属渗入碳的趋向。对于钢，碳是基本构成元素，从钢的表面层脱碳会降低钢的表面强度，因此，这种趋向对于钢尤其重要。

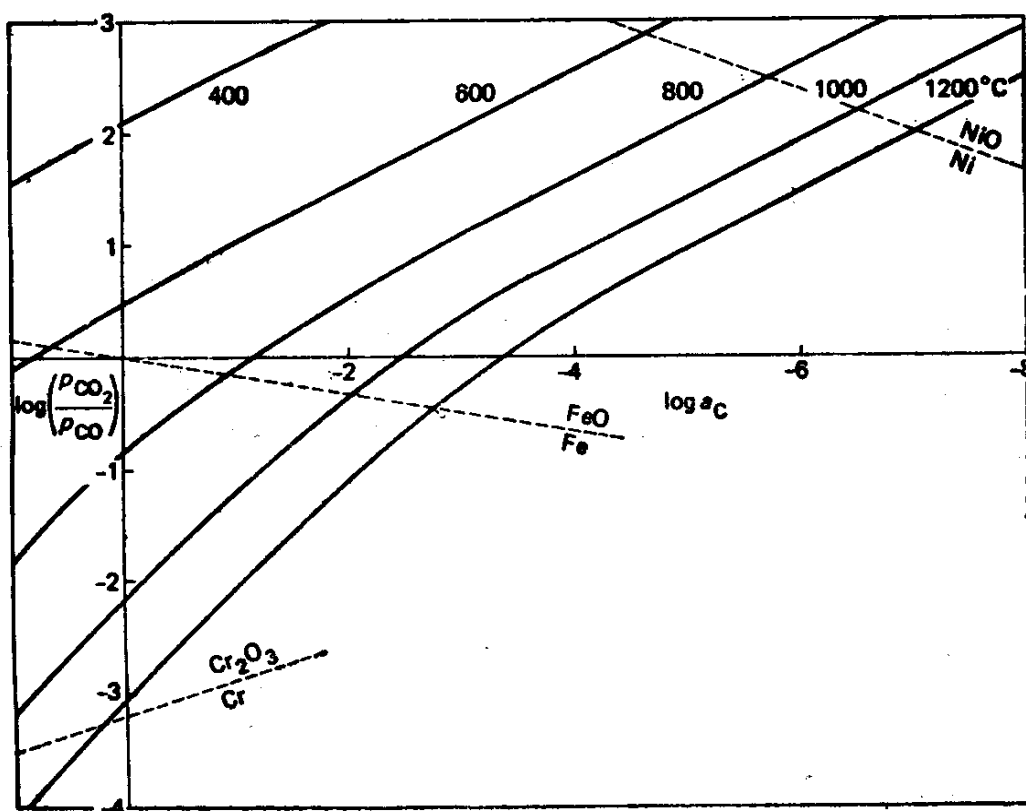


图 8.3 在 CO/CO_2 气氛中碳的活度

在图8.3中，对于各种温度，碳的活度都表示为 $p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}}$ 比值的函数，相应的金属—金属氧化物平衡叠加在图上。从图8.3中可以得出几个结论。当温度达到1200°C时，与 $\text{Cr}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ 平衡

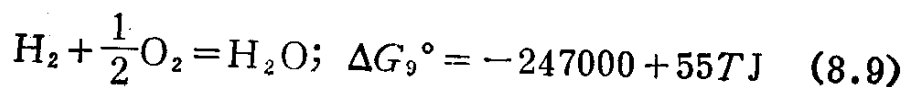
相对应的碳活度超过了1，因此，在这样的气氛中处理Cr时会导致炉内“积碳”及金属的严重渗碳。因此，这样的气氛不适于对铬完全保护。对于铁，很容易造成防止高温氧化所需要的 CO_2/CO 值，对各种常见的处理温度，应把这个比值维持在0.1到10的范围内。但这里的问题是，在加热钢的时候，过高的 CO_2/CO 值相当于碳活度低，因此导致脱碳。因此，为了防止脱碳，必须使 CO_2/CO 值远低于保护铁不氧化所需要的比值。例如，利用图8.2，在1000℃时，保护铁所需要的 $\log(p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}})$ 值是-0.3，相当于 CO_2/CO 值为0.50，但这相当于碳的活度为0.01，或碳的含量为0.021重量%，这里的计算是根据Ellis等^[4]的关于碳活度 a_c ，碳的摩尔分数 X_c 及温度 T （普通碳钢奥氏体相区）之间的关系式求出的：

$$\log a_c = \log[X_c/(1-5X_c)] + 2080/T - 0.64 \quad (8.8)$$

因此，如果钢中碳含量为0.8%，它相当于摩尔分数是0.036，从上面的式8.8可得出碳的活度为0.433，这时用于防止脱碳所需的气氛成分通过确定 $\log 0.433 = -0.364$ 并在1000℃线上读出相应的 $\log(p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}}) = -1.75$ 得出。当相当于 CO_2/CO 气氛比值为0.0178，或者，由 $p_{\text{CO}} + p_{\text{CO}_2} = 1$ ，相当于成分为98.25%CO和1.75% CO_2 。因此，为了保护含C为0.8%的普通碳钢，可应用上述气氛。若气氛含有更多的 CO_2 ，就可能产生脱碳现象，尽管在铁开始氧化之前气氛可含有多达50%的 CO_2 。

对于镍，利用图8.3可做同样的计算。很显然，根据不同温度， CO_2 中仅含1%或更少的CO，就可保护这种金属。

我们已经清楚了，为了保护含铬合金，使之不受氧化，如果要避免渗碳，就不能使用 CO_2 -CO体系气氛，另外，采用这一体系还可能形成结合力很强的碳化物。为了达到保护这种金属的目的，可使用 H_2 - H_2O 体系，相应的平衡为



对此有

$$\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}} = p_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}} \exp(-\Delta G_0^\circ / RT)$$

或

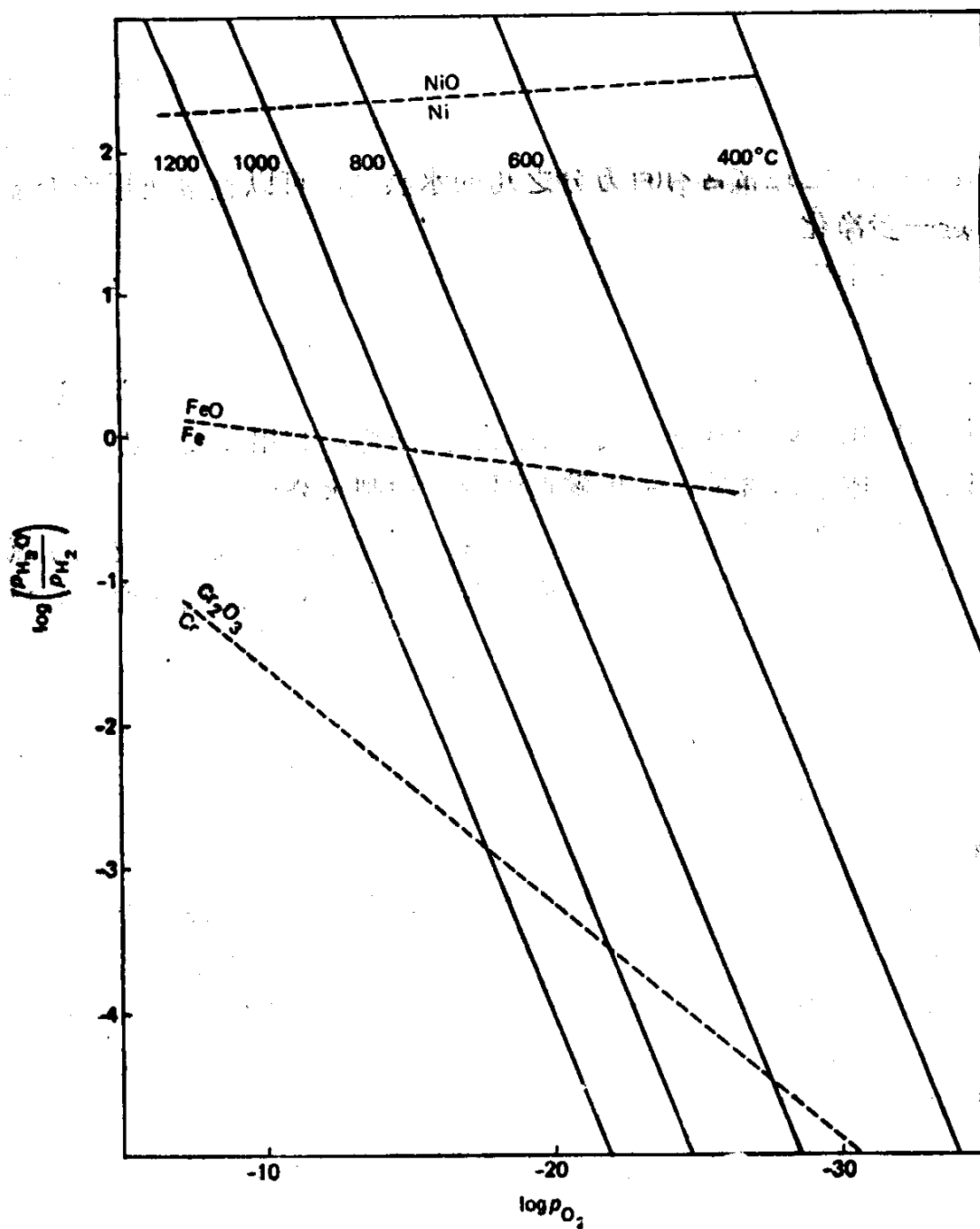


图 8.4 在 H_2 - H_2O 气氛中的氧化—还原条件

$$\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}} = p_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}} \exp\left(\frac{29844}{T} - 6.65\right) \quad (8.10)$$

利用8.10式, 对任一氧分压和温度, 可以计算出气氛中水蒸气对氢的比值。

仅基于 $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2$ 气体系统的保护气氛几乎只限于实验室使用。但正如从图8.4所见到的那样, 在含10% H_2O 的氢气中, 镍和铁在所有的温度下都能受到保护, 因此, 对于实验室使用的瓶装氢气, 它通常含有百万分之几的水蒸气, 可以直接使用而无需进一步净化。

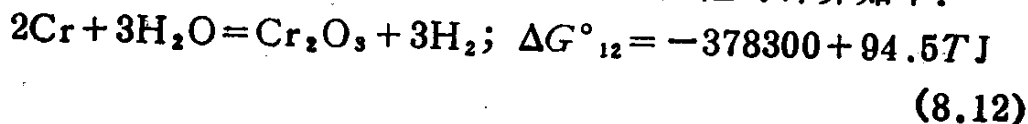
这个体系是保护高铬合金的最有用的体系, 例如对于不锈钢, 根据温度不同, 所需水蒸气含量应为1000ppm或更低。这个体系的优点是水蒸气含量能够控制, 例如把气体冷却到低温通过冷凝作用可以把水分从气体中除去。同样, 利用反馈的办法也可监测气体中水含量, 利用露点测量可控制水分含量。

为了把不锈钢加热到软化温度, 可利用惰性气体稀释的氧化—还原气氛, 例如可用廉价的氮气、氮的来源是氨气按式8.11裂解:



把温度提高到800℃并加催化剂, NH_3 几乎完全分解。这一点很重要, 否则, 金属很容易从未分解的 NH_3 分子吸收过量的氮。

假定含20%Cr、10%Ni和0.05%C的不锈钢需要在1000℃的裂解氨气氛中做光亮退火。气体的露点最大值可计算如下:



因此

$$\begin{aligned} \frac{a_{\text{Cr}_2\text{O}_3}}{a_{\text{Cr}}^2} \left(\frac{p_{\text{H}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}} \right)^3 &= \exp\left(\frac{378300 - 94.5T}{RT} \right) \\ &= 4.31 \times 10^{-10} \quad (\text{在} 1000^\circ\text{C}) \end{aligned} \quad (8.13)$$

和

$$\frac{p_{\text{H}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}} = a_{\text{Cr}}^{\frac{2}{3}} \times 3.51 \times 10^3$$

在这些合金中，铬的活度系数接近 2，铬的摩尔分数相当于铁中含 20% Cr，则 $X_{\text{Cr}} = 0.19$ 。所以 $a_{\text{Cr}} = 0.35$

因此，所需比值 $p_{\text{H}_2}/p_{\text{H}_2\text{O}}$ 为

$$\frac{p_{\text{H}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}} = 0.35^{2/3} \times 3.51 \times 10^3 = 1.84 \times 10^3 \quad (8.14)$$

当 NH_3 按 8.11 式裂解时，有三份氢和一份氮，因此，在这种气氛中，氢分压为 75000 Pa (0.75 atm)。所以，从方程 8.14，我们有

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.75 / (1.84 \times 10^3) = 4.08 \times 10^{-4} \text{ atm} \approx 41 \text{ Pa}$$

因此，必须控制气体混合物的露点，使产生的水蒸气分压不大于 41 Pa ($4.08 \times 10^{-4} \text{ atm}$)。相应的露点可以从水蒸气表 (-29°C) 查到或者可做如下计算。

关于饱和蒸气压 P 与温度和蒸发潜热 L 的克劳修斯—克拉珀龙方程为

$$2.303 \frac{\partial \log P}{\partial (1/T)} = - \frac{L}{2.303 R} \quad (8.15)$$

在 T_1 和 T_2 之间积分得

$$\log \frac{P_1}{P_2} = - \frac{L}{2.303 R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

对于水，在 373 K 时 $P_2 = 10^5 \text{ Pa}$ (1 atm)， $L = 41000 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

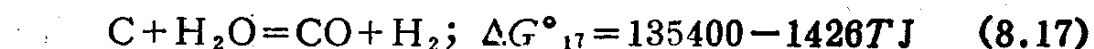
因此

$$\log P_1 = - \frac{41000}{2.303 R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{373} \right) \quad (8.16)$$

所求的露点是 $P_1 = 41 \text{ Pa}$ ($4.08 \times 10^{-4} \text{ atm}$) 的温度，也就是按 8.16 式为 234.3 K (或 -38.7°C)。相当于这种气氛的露点，用作不锈钢光亮退火时，可把它控制在约 -40°C 。

但是，即使是这样的气氛，仍然存在由于吸氢、脱碳和渗氮等带来的复杂问题。通过确保由冶金上的需要而进行的处理时间为最小，可大大避免氨裂解气氛中的吸氢和渗氮问题。此外，在

处理较薄物品时借助限燃层，减少加热时间，任何分解的氢都可迅速扩散出去。可按下式反应发生脱碳：



反应8.17进行得很快，因此是很危险的。但值得庆幸的是，对于最常用的用裂解氨气氛处理的不锈钢，碳含量低是有利的。

8.4 工业提供的控制气氛

当考虑一个用于工业上的过程时，它必须满足某些条件。这些条件是

- (1) 有效性，也就是达到技术目的；
- (2) 可靠性，也就是能够监测和控制；
- (3) 经济性，也就是安装和使用费用不高，能满负荷生产。

对于大多数应用，按上述要求，不是选用基于真空或惰性气体的体系，而经常是使用来自燃料的气氛。因此，这些使用的气体是 N_2 、 CO 、 CO_2 、 H_2 、 H_2O 和 CH_4 等的混合物，它们大都是燃料燃烧产物。最近，也越来越多地使用氮气。

在气氛控制的早期阶段，使用城市煤气制备气氛，但是，城市煤气来自煤的燃烧，这就必然需要脱硫设备以改变气体成分，这使气氛成分控制变得困难。

最近，使用液化石油气 (LPG)，如丙烷，这种气体含硫低，成分稳定，改变了使用城市煤气的不利形势，为同一目的，还可同时使用天然气。

可以看到，为生产炼钢液态氧而获得的大量高纯氮是控制气氛的方便原料。

8.5 气氛类型

利用燃料和空气，可以制备各种类型的气氛。主要的或常用的分类是“放热”和“吸热”气氛。名称本身是模糊的，最好是要弄清它的含义。

放热气氛是燃料与一定量的空气燃烧时产生的。这种类型的气氛具有最高氧势。

吸热气氛是用外部设备来加热催化剂上方的燃料气体与空气的混合物产生的，它提供了一种含有还原性物质的气体。这种气氛具有低氧势，在制备时吸热，因此把这种气氛描述为吸热的。

8.5.1 放热气氛

制备的第一个阶段是有一个燃烧室，在这里气体和空气发生反应，调节这种气体混合物，使之成分在一定范围内，以维持燃烧。通常根据气体含有较低还是较高的氧化性物质，分别称为“富气”或“贫气”。

从燃烧室里产生的气体，喷水冷却，脱硫并且减少气氛中水含量，通常达到使露点约为35℃，按体积计算，相当于水蒸气含量约为6.5%。

下面按百分比给出典型的放热型富气成分和贫气成分：

富气：5CO₂ 9CO 9H₂ 0.2CH₄ 7H₂O 70N₂

贫气：10CO₂ 0.5CO 0.5H₂ — 7H₂O 82N₂

富气可用于低碳钢的光亮退火。

通过减少水蒸气含量的办法可进一步净化气氛，这可能伴随着制冷引起水冷凝。但这种处理法的温度通常限制到最低为5℃，否则可能结冰，阻止了这个过程，而这样水很容易滤出。更有效的方法是使用活性氧化铝或硅胶塔使露点达到-40℃。通常建双塔，正常情况下，一个吸收塔操作，另一个塔再生。

这些处理可使露点达到4℃ (0.8% H₂O) 和-40℃ (0.04% H₂O)，这里除了降低水蒸气含量外，其它均与上述相同，因此，可以称之为“富干燥”或“贫干燥”气氛。这种气氛，是目前仅有的可以稍微降低氧势的方法，因为在一定温度下反应



将趋于平衡。因此，不能维持冷的、干燥气体的露点，但总的氧含量和氧势下降。

实际上，把气体干燥后，脱除CO₂就可得到保护气体，或还

原气体。这可用几种方式达到。用高压水洗除某些 CO_2 ，但这种方法并未得到广泛应用。更常用的是 CO_2 吸收法，如可用单乙醇胺（MEA）水溶液化学吸收 CO_2 ，或用分子筛物理吸收 CO_2 。

8.5.2 单乙醇胺（MEA）法

在这种技术中，使气体对流通通过15%的单乙醇胺水溶液，可使 CO_2 含量降到约0.1%，同样，含硫的气体也被单乙醇胺吸收。当加热这种溶液，放出 CO_2 和吸收的气体后，还可使单乙醇胺溶液再生。为了再生加热，往往把再生塔和燃烧塔联合组成一个整体设备。

脱除 CO_2 之后，气体必须干燥，通常使用硅胶或活性氧化铝。

8.5.3 分子筛法

使用的分子筛为人造沸石，其表面上分子大小的空腔结构能吸附二氧化碳和水蒸气。沸石可以再生，这种方法的优点是一次操作即可脱除 CO_2 并同时达到干燥的目的。

这种合成沸石也以双塔形式使用。通过吸附， CO_2 和 H_2O 均被除去，其体积浓度均可降到0.05%。吸附和再生交替进行，现代沸石可在室温下用不含 CO_2 和 H_2O 的清洁气体使其再活化。

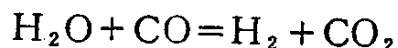
典型的干燥而又脱除 CO_2 放热气体成分如下：

0.05% CO_2 、0.5% CO 、0.5% H_2 、0% CH_4 、0.04% H_2O 、99% N_2 。

它可用作碳钢的光亮退火。

8.5.4 富氢气体

为了进一步减少上述气体的氧势，必须增加氢的含量。通过减少燃烧塔内空气对燃料的比，开始生产富气，干燥并脱除 CO_2 后，气体含有较多的 H_2 和 CO 。此外，当再加热时，可把水蒸气加到清洗过的气体中，在催化剂上则发生反应



再按上述方法脱除 H_2O 和 CO_2 。

氢也可以氨的形式加入，使氨在催化剂上裂解。典型的干

燥、清洗过的富氢气氛具有下列成分

0.05%CO₂、0.05%CO、3~10%H₂、0%CH₄、0%H₂O、90~97%N₂。

这种气体露点约为-40℃，完全适于做碳钢或不锈钢的光亮退火。

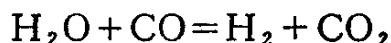
8.5.5 吸热气氛

用燃料与空气反应混合物制备这种气氛应使空气量控制在不能支持燃烧的范围内。通常，使用它们的目的是于约1050℃温度下利用催化剂裂解碳氢化合物，并把它们主要转变成CO和H₂。如果混合物过于富化，在催化室内可能发生碳沉积，因此，应调节混合物，避免这种现象。

也可用水蒸气作为氧化剂，部分或全部代替空气，在这种情况下，生成富氢气氛的典型成分为

5%CO₂、17%CO、0.4%CH₄、0.5%H₂O、0.0%N₂、71%H₂。

继续加入水蒸气，通过催化剂后，使平衡反应



向右移动，干燥并清洗CO₂后，产生的成分为

0~0.5%CO₂、0~5%CO、75~100%H₂、0~0.5%CH₄、0%H₂O、0~25%N₂。

其成分根据空气—水蒸气混合物条件而变化。由于这种气体具有低氧势和碳势，完全适于做不锈钢光亮退火用。

8.5.6 氮基气氛

看一下干燥、清洗后的放热气氛可以确认，它们主要是由纯氮构成的。基本上讲，燃料只用于从空气中消耗掉氧。

另一个办法是把空气液化，然后分馏以制取纯氮。这就是为了炼钢而常用的制氧方法。氮通常作为副产品，在炼钢厂的制氧装置上大量生产，使用真空绝热装置，可把液氮进行远距离运输。氮气已越来越多地用于光亮热处理。

分馏氮的典型成分是：99.99%N₂，8ppmO₂，露点为

-76℃。上述生产方法可以保证其成分。由于没有还原气体物质存在，也不存在火灾和爆炸的危险。当然，虽说它不能支持生命，这种气体却也没有毒性。

即使必须使用还原性气体渗碳时，例如，作为预防措施，也应向炉内连接氮气管道，以备紧急灭火。特别是在有危险的情况下，如发电机或水轮机损坏时也应这样做。不仅在类似条件下要用氮灭火，以避免可能的灾害，而且冷却期间也用它作为一种防护方法。此外，它不产生污染。

也可以把氮气同一定量的氢气，其它碳氢化合物气体以及氨混合以生产一种，即使不完全，也基本上能够控制的处理气氛。只有要处理的金属含有强烈的氮化物形成元素，才作为例外，不能使用氮气。在这种情况下，最好选用类似的氨基气氛。实际的选择，将根据与同氮气反应速率比较的处理时间长短决定。事实上，金属从 N_2 中吸收氮的速率比从未裂解（呈分子状态存在）的氨中吸收要慢得多。

因此，考虑到氮能改善安全可靠，生产率高〔5〕等因素，利用氮作为经济的控制气氛来源越来越具有吸引力。而且，现在的发展趋势是从油转向电，在这种情况下，氮气是特别有吸引力的。

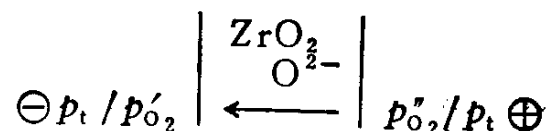
8.6 监测与控制

对于大多数应用，分析只限于确定 CO_2 和 H_2O 含量，这种测量很容易办到，但使用化学吸收技术，不能连续测量。一经确立了正确的 CO_2 和 H_2O 比例，控制燃料和空气，使之达到适当的水平，通常是件很简单的事情。

为了使对 CO_2 的监测达到更精确的水平，可使用红外吸收技术，也可用这种技术对 H_2O 监测。

一个方便的、可以连续监测气体中 H_2O 含量的方法是利用工业上用的露点仪测量露点。可以安装某种根据电导和电容原理工作的仪表、以反馈控制输入或干燥参数，如果超过某些极限值，也可发出报警。

上面的方法可以从测量的 CO_2 和 H_2O 含量推导出气氛的氧势，更新的技术能直接、连续地测量氧势或氧分压。这种技术利用一个高温原电池。这种仪器只是一个氧化锆管，它靠 CaO 稳定化，以保持高温立方结构。在管内借助冲洗已知氧势的气体或者使用金属—金属氧化物的混合物来产生氧分压。一个铂网与管的内表面接触，第二个铂网与管外表面接触。然后把这个管放在一定温度下的炉气中。由于稳定化氧化锆只有氧离子电导率，于是建立下面的电池。



这个反应的自由能变化为

$$\Delta G = RT \ln(p'_{\text{O}_2} / p''_{\text{O}_2}) \quad (8.19)$$

因此，电池电动势为

$$E = RT/4F \ln(p''_{\text{O}_2} / p'_{\text{O}_2}) \quad (8.20)$$

实际上，应该用空气冲洗，或者由适当的金属及其氧化物，如 Ni 和 NiO 的混合物建立参比氧分压，控制参比电极。很清楚，这种电池的电动势能连续显示，并可用于反馈，以校正燃料和空气的供给设定值。

电池的弱点是不耐热冲击，所以加热和冷却的速度都应当慢。当它被永久性地安在炉内时，应注意这一点。选择安装电池的位置时，重要的是使之暴露在与工作环境相同的温度条件和气体组分条件下，这样读数才有代表性。此外，电池只显示氧分压平衡值，不管气氛是否平衡，这是因为铂与电池接触处，气体处于局部平衡的缘故。

8.7 加热方法

很显然，使用独立的热源是基本要求。电加热法清洁、可控制而且简单。另外，可在筑入炉墙的灼热管内燃烧气体，通过辐射加热炉墙。用高碳势气氛可能引起电热元件的渗碳，在使用电热元件时必须考虑要装有适当的罩。

参 考 文 献

- [1] Kubaschewski, O., Evans, E. H. and Alcock, C. B., *Metallurgical Thermochemistry*, Pergamon Press, Oxford, 1977
- [2] Darken, L. S. and Gurry, R. W., *Physical Chemistry of Metals*, McGraw-Hill, New York, 1953
- [3] Richardson, F. D. and Jeffes, J. H. E., *JISI*, 163, 261, 1948
- [4] Ellis, T., Davidson, S. and Bodworth, C., *JISI*, 201, 582, 1963
- [5] Bowes, R. G., *Heat Treatment of Metals*, 4, 117, 1975

其 它 读 物

- [1] Fairbank, L. H. and Palethorpe, L. G. W., Heat treatment of metals, *ISI Special Report no 95*, 1966; p. 57—69
- [2] Vaughan, C. A. and Zeigler, J. G., *Industrial Heating*, September, 1976; p. 8
- [3] Record, R. G. H., *Metals and Materials*, January, 1977; p. 25
- [4] Cutts, R. V. and Dan, H., *Inst. of Iron and Steel Wire Manufacturers Conferences*, Harrogate March 1972; Paper 7

第九章 钢 的 脱 碳

9.1 引 言

热处理的钢的抗拉强度主要取决于碳含量。部件在弯曲时,在其表面上产生最大应力。很明显,应该避免钢部件在使用过程中过分损伤,特别是弯曲应力反复作用所引起的损伤,必须保持部件表面层内规定的碳含量。这对于旋转轴和螺栓上受应力的螺纹部分尤其是必须的。

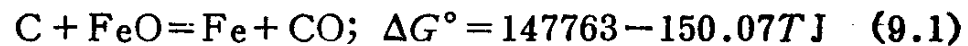
遗憾的是,在热加工或热处理时,碳有强烈的从钢的表面损失的倾向。碳的这种损失,或者叫脱碳,是钢铁生产中长期存在的老问题。

在正常加热时,通常是把钢放在一个大炉子里,它们与燃料(通常为油或气)燃烧产物接触,因此钢也氧化生成锈层,所以在加热时,钢同时经受脱碳或氧化。

热处理加热赋予材料最终的力学性能,这一过程可以在控制气氛中进行,以防止碳从最终产品部件表面损失。

钢产生脱碳的机理,特别是普通碳钢和低合金钢的脱碳问题已经搞清楚了^[1,2],下面将就此范围进行讨论。

总之,在炉子里氧化性气氛中,铁氧化物锈层生成并且长大。在锈层—金属界面上,碳与锈层反应形成一氧化碳,反应式为



只有一氧化碳反应产物能够从锈层逸出,这个反应才能进行。一般来说,形成多孔的锈层,尤其是在工业气氛中、一氧化碳的逸出是不成问题的。但是,已经证明^[3],很谨慎地加热可产生无孔锈层或者是能大大减少一氧化碳渗透率的锈层。因此,钢的表面非但不脱碳,还表现碳富集在表面。这清楚地证明,气态一氧化碳的逸出对产生脱碳是必需的。

图9.1为含0.6% C的钢在空气中于1100℃加热30分钟后产生

的表面脱碳。有几点应该注意。脱碳发生在表面层，但是晶界的碳

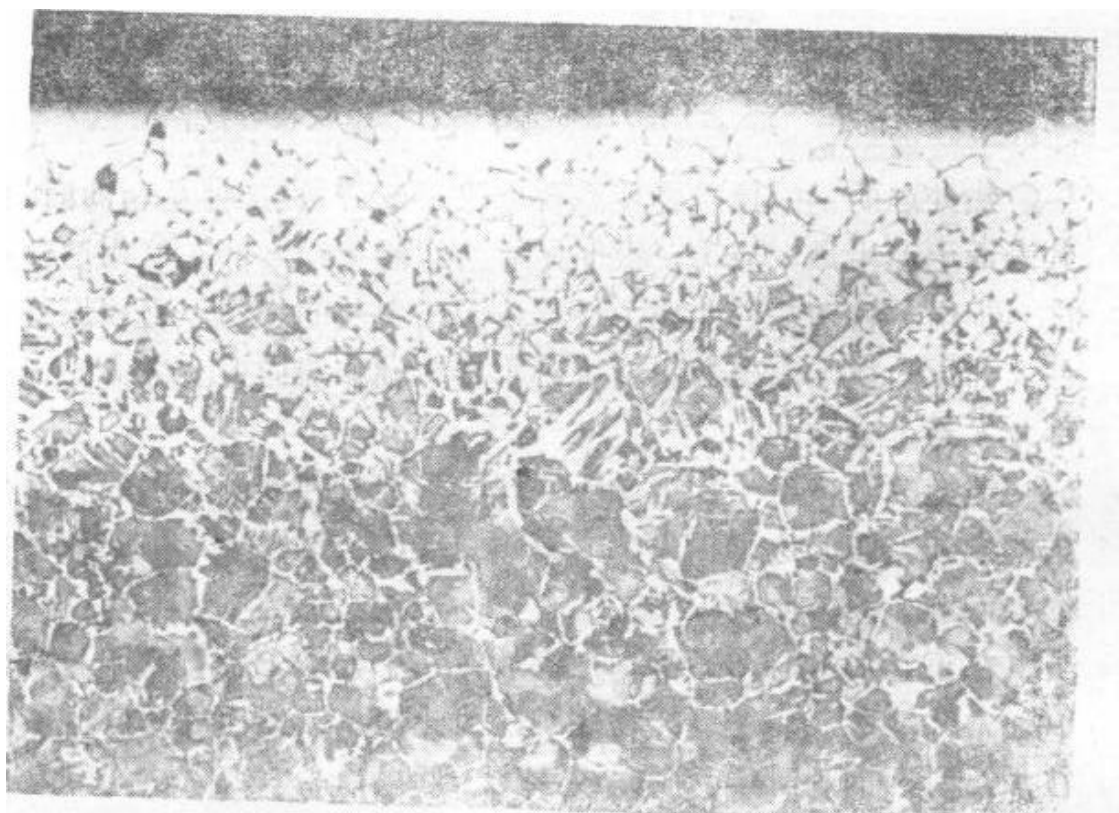


图 9.1 含0.6%C的钢在空气中于1100°C加热30分钟后的形貌 ×70

明显地急速减少，晶界脱碳持续向试样内部深入。虽然脱碳是表面现象，但并没有明确的界限，可以表明脱碳区的精确位置。这一点是很重要的，因为工业上常常测量“脱碳深度”，以描述钢的表面条件。但是，要认识到，希望判断内部界限位置的这种测量是不精确的，因此测量时会引入人为的因素。另一个问题是，冷却速率和合金成分，如锰等对冷却时先共析铁素体析出相的影响以及在共析组织中形成的珠光体的最终成分。这里对此无法做详细的论述，但应记住上述问题。

9.2 同时进行的等温氧化与脱碳过程

可能要满足的各种条件示于图9.2。图9.2a表明各种加热条件，应当注意，条件A和B导致形成铁素体表面层，由于碳在铁

素体中溶解度低，限制了碳向外扩散。在这种情况下，脱碳仅限

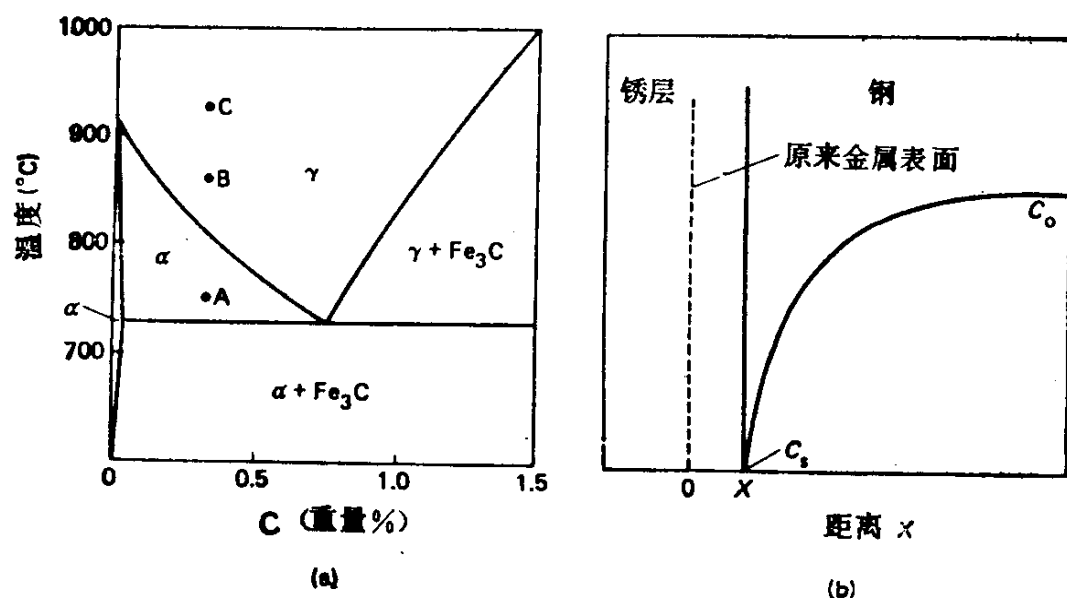


图 9.2 (a) Fe—C相图，指明不同的加热条件A、B和C；
(b) 普通碳钢在910°C以上脱碳的碳剖面图及模型，相当于
(a) 中的C点

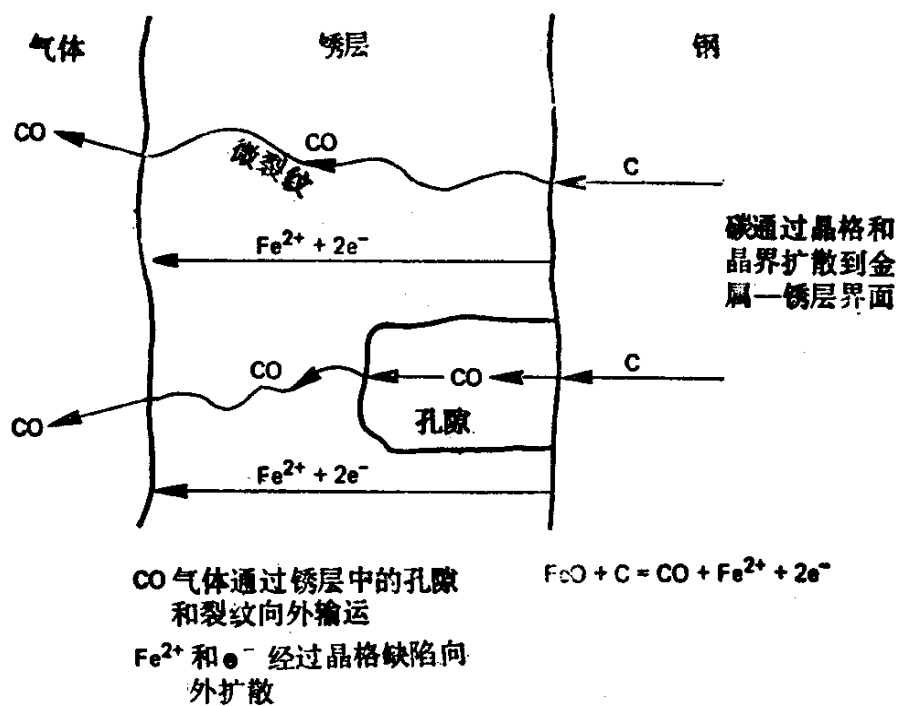


图 9.3 普通碳钢氧化同时的脱碳机理

于表面总脱碳中很薄的一层。虽然它对于成品件最终热处理是很重要的，但是对于要加热到奥氏体相区和相应于图9.2a的C点处的热加工件，可忽略这一脱碳层。在这种条件下，即使碳能从钢中快速扩散出去，形成很深的脱碳外缘，钢中碳含量甚至为零，仍保持奥氏体组织。相应的碳含量剖面图见图9.2b。这种脱碳机理见图9.3。

低于某一温度脱碳将形成一个铁素体表面层，该温度和钢中其它合金元素的属性及浓度有关，但对于普通碳钢可取910℃，即纯铁的相变温度。可以预料，合金元素对这个温度的影响是复杂的，因为事实上，在氧化时，合金元素既可能在表面消耗也可能在表面富集。

在表示碳剖面的模型中（见图9.2b）， C_0 是初始碳含量， C_s 是在锈层—金属界面上的碳含量， x 是从原来金属表面测量的距离， X 是锈层—金属界面的位置。

碳剖面图形状可用半无限平板的斐克第二定律求得

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (x > X) \quad (9.2)$$

假定碳的扩散系数 D 是常数，方程9.2对半无限平板的一般解是〔4〕

$$C = A + B \operatorname{erf}(x / 2\sqrt{Dt}) \quad (9.3)$$

考虑下面的边界条件9.4和9.5，则可消去常数 A 和 B

$$C = C_0 \quad (x > 0, \quad t = 0) \quad (9.4)$$

也就是碳的浓度最初是均匀的，和

$$C = C_s \quad (x = X, \quad t > 0) \quad (9.5)$$

也就是金属—锈层界面，碳的浓度 C_s 保持为一常数，并与锈层平衡。

在这些条件下，方程9.3在恒温下的解是

$$\frac{C_0 - C}{C_0 - C_s} = \frac{\operatorname{erfc}(x / 2\sqrt{Dt})}{\operatorname{erfc}(k_c / 2D)^{1/2}} \quad (9.6)$$

这里 k_c 是钢的“腐蚀常数”，定义为

$$k_c = X^2/2t \quad (9.7)$$

这里 X 是由于 t 时锈层的形成消耗的金属深度

因为 C_s 值特别低, $\approx 0.01\%$, 令 $C_s = 0$, 简化9.6式, 可得

$$C = C_0 \left[1 - \frac{\operatorname{erfc}(x/2\sqrt{Dt})}{\operatorname{erfc}(k_c/2D)^{1/2}} \right] \quad (9.8)$$

使用含 $0.85\% \text{C}$ 、 $0.85\% \text{Mn}$ 和 $0.18\% \text{Si}$ 的钢, 可通过直接测量得到 k_c 值^[5], 已经发现, 它服从关系式

$$k_c = 57.1 \exp(-21720/T) \text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \quad (9.9)$$

实际上, D 的值随碳含量而变化, 但对于碳含量很低时, 发现计算值与测量值符合得很好^[5]。把 Well 等人^[6]的数据外推到碳含量为零时, 可得^[5]

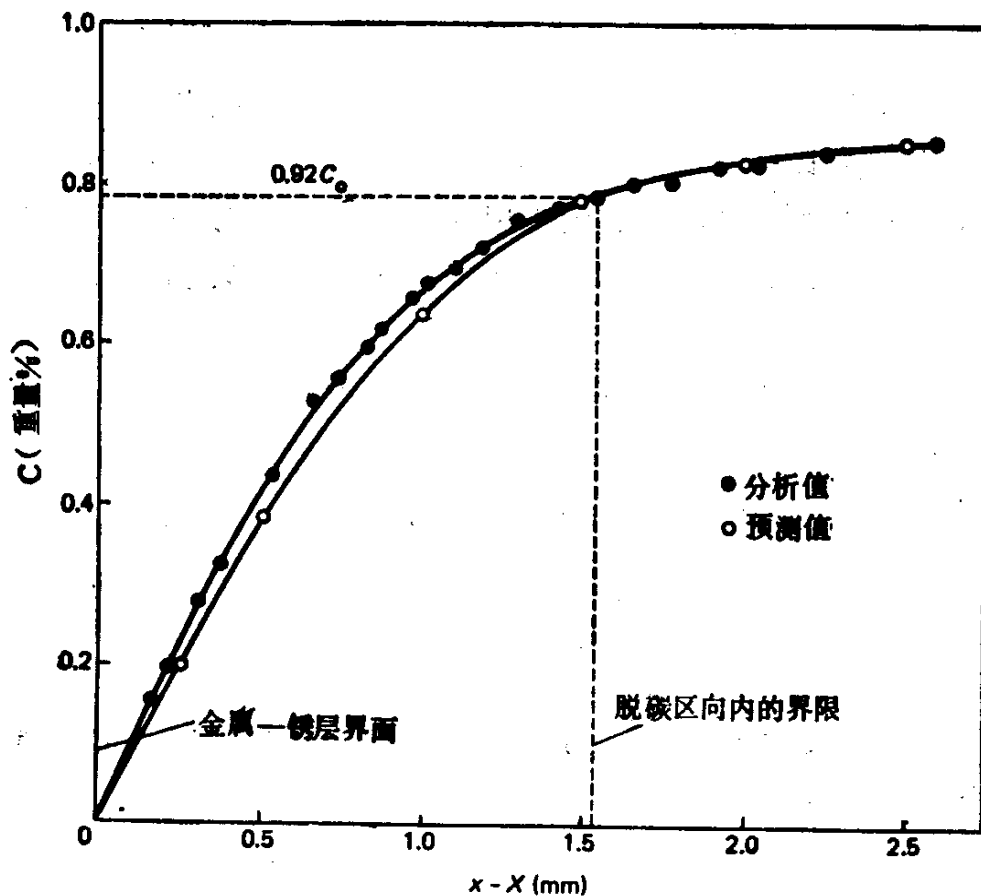


图 9.4 0.85% C 钢在 1100°C 加热 90 分钟后的分析值与预测值比较, 用以说明向内脱碳的极限位置。

$$\bar{D} = 24.6 \exp(-17540/T) \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \quad (9.10)$$

联立方程9.8、9.9和9.10，可计算出碳含量断面图，见图9.4，它与测量的剖面图符合得极好。

因为碳的浓度剖面是光滑的，所以很难确定脱碳深度的实际值，因而也难于确定脱碳向钢内延伸的界限。尽管如此，能够，也许应该定义一个碳含量，低于这个含量，钢的力学性能低于标准规范。流行的做法是金相检验人员用肉眼确定这个位置。曾经报道，通过脱碳深度与碳含量剖面的比较，把碳含量为原来钢中均匀碳含量92%的位置定为向内脱碳的界限^[5]。从图9.4也可看到这一点。

把内部界限位置表示为 $x = x^*$ ，这里 $C = C^* = 0.92C_0$ ，现在可建立脱碳层深度为

$$d = x^* - X = x^* - (2k_c t)^{1/2} \quad (9.11)$$

从9.11式可以看出， d 值依赖于 X 或 k_c ，在氧化迅速的气氛中， k_c 和 X 很大， d 则相应的很小。这一点还将在后面讨论。

对于每个级别的钢，都应使用该级别的测量参数，以建立观测的脱碳层深度 d 的关系式，例如，对于上述的0.85% C钢，应该用下面的值：

$$C = C^* = 0.92C_0 \quad (x = x^*)$$

及

$$C_0 - C_s \approx C_0$$

所以

$$\frac{C_0 - C}{C_0 - C_s} = 0.08$$

将此值代入在方程9.6中并利用方程式9.9和9.10，可以得到下列含有 x^* 的关系式：

$$\operatorname{erfc}(x^*/2\sqrt{Dt}) = 0.08 \operatorname{erfc}[1.16 \exp(-4180/T)]^{1/2} \quad (9.12)$$

在900到1300℃之间检验方程9.12表明， $x^*/2\sqrt{Dt}$ 值在1.30和1.36之间变化。

通常，我们可以令

$$x^* = 2\alpha\sqrt{Dt} \quad (9.13)$$

这里 α 略微随温度变化。

现在可把这个表达式代入方程9.11得

$$d = [2\alpha D^{1/2} - (2k_c)^{1/2}]t^{1/2} \quad (9.14)$$

代入式9.9和9.10的 D 和 k_c 得到

$$d = 9.92\alpha \exp(-8710/T) \left[1 - \frac{10.66}{9.92\alpha} \right. \\ \left. \times \exp(-2150/T) \right] t^{1/2} \quad (9.15)$$

利用900和1300℃的 α 值，估算方括号内的项，可得下列的 d 的表达式

$$d = 10.84 \exp(-8710/T) t^{1/2} \text{ mm (利用900℃值)}$$

和

$$d = 10.06 \exp(-8710/T) t^{1/2} \text{ mm (利用1300℃值)}$$

因此，在4%的误差范围内，可把这种钢的脱碳深度写成

$$d = 10.5 \exp(-8710/T) t^{1/2} \text{ mm} \quad (9.16)$$

这里 t 的单位是秒。式9.16给出大于0.85%C的碳钢在900~1300℃之间，恒温下脱碳层的深度。对于其它钢，也有类似的方程，其差别主要是前边的指数项不完全一样。

应该注意到，比共析成分含碳更低的钢，即亚共析钢，微观组织铁素体的存在使得判断脱碳层的深度界限更为困难，所得误差也更大。因此，可以预计，对于碳含量低的钢，预测值与观测值之间的一致性较差。

9.3 氧化速率对脱碳的影响

人们最常犯的错误之一就是企图通过减少炉内氧势以减少脱碳。因为在金属—锈层界面上碳的含量是恒定的，只要FeO保持与钢接触，在有锈层存在时，碳扩散的驱动力也是恒定的。但是，减少气氛中的氧势，氧化速率就会减小，这将影响观察到的

脱碳深度。

为了说明这一点，把含0.85% C的钢在1050℃加热90分钟，假定在不同的腐蚀常数 k_c 下，得到的碳含量剖面图，见图9.5^[7]。这个剖面图是相对于原来金属表面，并取 $k_c = 4.1 \times 10^{-6} \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 做出的，这是炉子气氛的一个实际值。这里还选

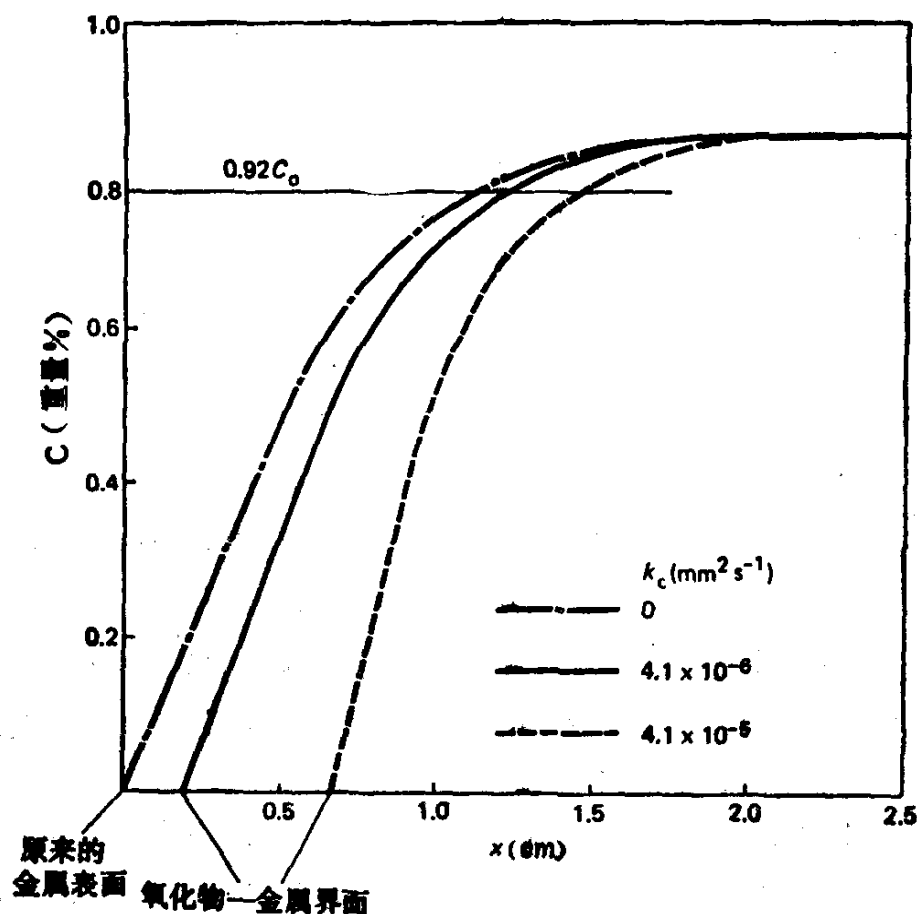


图 9.5 氧化速度对脱碳层深度的影响，使用0.85% C钢在1050℃加热90min的计算结果

$4.1 \times 10^{-5} \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ，这是一个假定值，表示氧化速率很高，以及 $0 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ，表示气氛刚好不能形成锈层，但仍能把表面碳含量减到一个很低的值。

从图9.5可以看到，减少氧化速率，则减少总的金属损失，但增加观察到的脱碳层深度。这可从金属生锈的损失值 X ，和观测

的脱碳层深度 d 看出, 见表9.1。

**表 9.1 0.85% C钢在1050°C加热90min, 氧化速度对
脱碳影响的计算值**

腐蚀常数 $k_c \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	脱碳深度 mm	氧化消耗的金属 mm	受影响的深度 mm
0	1.19	0	1.19
4.1×10^{-6}	1.09	0.21	1.30
4.1×10^{-5}	0.84	0.66	1.50

如果使用浸蚀性小的气氛, 用机加工法去除产品上的脱碳层, 则会浪费少量金属。另一方面, 在浸蚀性强的气氛 (用喷射水蒸气) 加热某些难于处理的形状的产品如线材, 可使脱碳深度减少, 但氧化加剧。很显然, 必须仔细考虑成本与经济问题。

9.4 前脱碳的影响

大多数钢在加热之前, 特别是开坯阶段, 已经具有一个脱碳表层。事实上, 式9.16预测的脱碳层不包括初始脱碳层, 或前脱碳层。为了计算这种前脱碳层, 建议把9.16式重新整理为

$$d^2 = d_0^2 + 110t \exp(-17420/T) \text{ mm}^2 \quad (9.17)$$

这里 d_0 在 $t=0$ 时, 前脱碳深度。因此, 从9.17式可以看出, 如果钢没有前脱碳, 则在1200°C加热20分钟, 给出值 $d^2 = 0.965 \text{ mm}^2$, 相应的脱碳深度是0.98mm。如果钢在这次处理之前已经有前脱碳深度0.5mm, 那末, 接着在1200°C加热20分钟, 则可预料, 脱碳深度 $d = (0.5^2 + 0.98^2)^{1/2} \text{ mm} = 1.10 \text{ mm}$ 。

9.5 非等温氧化与脱碳同时发生的过程

前面所有的讨论涉及的都是等温条件。工业上很少有正好能用等温过程表示的加热过程。因此, 必须把上述处理法应用于非等温步骤并估计每步的脱碳深度[2,5]。

这种技术应用前面介绍的前脱碳效应。事实上, 在某一温度

之前经受的脱碳可看成是该温度下的前脱碳。因此, 如果 d_0 是前脱碳深度, d_T 是任一温度 T 下的脱碳深度, 如同前面一样, 我们有

$$d^2 = d_0^2 + \sum_T d_T^2 \quad (9.18)$$

式中的 d_T 值, 可以由所考虑条件下相应于热循环特定阶段的温度和时间通过方程9.16来确定。

9.6 小 结

定量处理钢存在的脱碳问题包括了许多假设, 尽管如此, 它仍然得到等温条件下的可接受的结果。把这种处理扩展到非等温状况, 忽略了某些因素。例如, 忽略了钢中存在的温度梯度, 没有考虑晶界扩散以及碳扩散随碳含量的变化。尽管这样, 利用这种模型仍能推出工业应用中有用的结果, 而且它更有综合性, 利用计算机处理可以做出更精确的预测。

参 考 文 献

- [1] Sachs, K. and Tuck, C. W., *ISI Publication* 111, 1968; p. 1
- [2] Birks, N. and Jackson, W., *JISI*, 208, 81, 1970
- [3] Baud, J., Ferrier, A., Manenc, J. and Bénard, J., *Oxid. Metals*, 9, 1, 1975
- [4] Crank, J., *Mathematics of Diffusion*, Oxford University Press, 1950
- [5] Birks, N. and Nicholson, A., *ISI Publication* 123, 1970; p. 219
- [6] Wells, C. et al., *TAIME*, 188, 553, 1950
- [7] Birks, N., *ISI Publication* 133, 1970; p. 1

附录A 平面试样内氧化速率的严格推导

下面给出平面试样内氧化动力学推导法, 它是由 Bohm 和 Kahlweit发表的(Acta Met., 12, 641, 1964)。这种推导法比教科书给出的方法更概括, 在教科书给出的方法里, 考虑到溶质的逆扩散, 也允许基体内氧化物颗粒具有有限的溶度积。Bohm-Kahlweit方法基本上是对Wagner早期分析法的修正(Z. Elektrochem., 63, 772, 1959), Wagner考虑了溶质的扩散, 但仍假定氧和溶质在反应前沿的浓度为零。

考虑到原子氧从表面 ($x=0$) 沿 x —正方向扩散到试样中的情形, 它与向外面扩散的溶质在 $x=X$ 处结合形成BO粒子。描述这个过程的两个微分方程是

$$\frac{\partial N_o}{\partial t} = D_o \frac{\partial^2 N_o}{\partial x^2} \quad (\text{A.1})$$

$$\frac{\partial N_B}{\partial t} = D_B \frac{\partial^2 N_B}{\partial x^2} \quad (\text{A.2})$$

边界条件是

$$\begin{array}{llll} t=0 & N_o = N_o^{(s)} & (x < 0) & N_B = 0 \quad (x < 0) \\ & N_o = 0 & (x > 0) & N_B = N_B^{(0)} \quad (x \geq 0) \\ \text{所有 } t & N_o = N_o^{(s)} & (x = 0) & N_B = N_B^{(0)} \quad (x = \infty) \end{array} \quad (\text{A.3})$$

对边界条件A.3解方程A.1得到下列形式的解: ●

$$N_o = N_o^{(s)} + A \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_o t}}\right) \quad (\text{A.4})$$

式中

① 见J.Crank, *Mathematics of Diffusion*, Oxford University Press, 1950, p.102-103.

$$\operatorname{erf}(Z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^Z \exp(-\xi^2) d\xi \quad (\text{A.5})$$

我们假定反应前沿的位置可写成

$$X(t) = 2\gamma\sqrt{D_0 t} \quad (\text{A.6})$$

式中 γ 是一个不定参数。为了消去常数 A ，我们考虑反应前沿氧和溶质浓度

$$N_o(X) = N_o^m \quad (\text{A.7})$$

$$N_b(X) = N_b^m \quad (\text{A.8})$$

式中 $N_b^m \cdot N_o^m$ 是氧化物析出形核所必要的临界浓度积。在 $x = X$ 时，方程 A.4 成为

$$N_o^m = N_o^{(s)} + A \operatorname{erf}\left(\frac{X}{2\sqrt{D_0 t}}\right) \quad (\text{A.9})$$

$$A \operatorname{erf}\left(\frac{2\gamma\sqrt{D_0 t}}{2\sqrt{D_0 t}}\right) = N_o^m - N_o^{(s)} \quad (\text{A.10})$$

$$A = \frac{N_o^m - N_o^{(s)}}{\operatorname{erf}(\gamma)} \quad (\text{A.11})$$

$$N_o(x, t) = N_o^{(s)} + \frac{N_o^m - N_o^{(s)}}{\operatorname{erf}(\gamma)} \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_0 t}}\right) \quad (\text{A.12})$$

方程 A.2 在满足边界条件 A.3 时的解是●

$$N_b = N_b^{(0)} + B \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_b t}}\right) \quad (\text{A.13})$$

式中

$$\begin{aligned} \operatorname{erfc}(Z) &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_Z^\infty \exp(-\xi^2) d\xi \\ &= 1 - \operatorname{erf}(Z) \end{aligned} \quad (\text{A.14})$$

在 $x = X$ 时，方程 A.13 成为

$$N_b^m = N_b^{(0)} + B \operatorname{erfc}\left(\frac{2\gamma\sqrt{D_0 t}}{2\sqrt{D_b t}}\right) \quad (\text{A.15})$$

● 见 Crank, p.102-103.

常数 B 可写成

$$B = \frac{N_B^m - N_B^{(0)}}{\operatorname{erfc}\left[\gamma\left(\frac{D_0}{D_B}\right)^{1/2}\right]} \quad (\text{A.16})$$

因此, 方程 A.13 成为

$$N_B(x, t) = N_B^{(0)} - \frac{N_B^{(0)} - N_B^m}{\operatorname{erfc}(\theta^{1/2}\gamma)} \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_B t}}\right) \quad (\text{A.17})$$

式中 $\theta = D_0/D_B$

到此, 剩下的问题是求出参数 γ , 这样方程 A.6 可用于表示亚锈层渗透。Bohm 和 Kahlweit 假定最新析出相发生在 $x = X'$ 点, 下一次析出则在 $x = X$ 点, 最终可写出体积元 ΔX 的物料平衡。假设前沿从 X' 向 X 移动时, 浓度剖面如图 A.1 所示。当前沿从 X' 向 X 移动时, 在 X' 点扩散进入体积元的氧量为

$$\left(\approx D_0 \frac{\partial N_O}{\partial x} \right)_{X'} \Delta t$$

它必然等于从这个体积元析出的 B 的量 ($\approx (N_B^m - N_B')\Delta X$) 加上 X 点扩散进去的 B 的数量

$$\begin{aligned} & \left(\approx D_B \frac{\partial N_B}{\partial x} \right)_X \Delta t \\ & - D_0 \frac{\partial N_O}{\partial x} \bigg|_{X'} \Delta t = (N_B^m - N_B')\Delta X + D_B \frac{\partial N_B}{\partial x} \bigg|_X \Delta t \end{aligned} \quad (\text{A.18})$$

微分方程 A.12 和 A.17 得

$$\frac{\partial N_O}{\partial x} \bigg|_{X'} = -\frac{N_O^{(s)} - N_O^m}{\operatorname{erf}(\gamma)} \exp(-\gamma^2) \frac{2}{\pi^{1/2} X'} \quad (\text{A.19})$$

$$\frac{\partial N_B}{\partial x} \bigg|_X = \frac{N_B^{(0)} - N_B^m}{\operatorname{erfc}(\theta^{1/2}\gamma)} \exp(-\theta\gamma^2) \frac{2\theta^{1/2}}{\pi^{1/2} X} \quad (\text{A.20})$$

为了进一步解出 γ , 把方程 A.19 和 A.20 代入方程 A.18,

但所得的方程过于复杂。然而，可采用下列近似法。一般来说，对内氧化问题有

$$\frac{D_B}{D_O} \ll \frac{N_O^{(S)}}{N_B^{(0)}} \ll 1 \text{ 所以 } \gamma \ll 1 \text{ 及 } \theta^{1/2} \gamma \gg 1$$

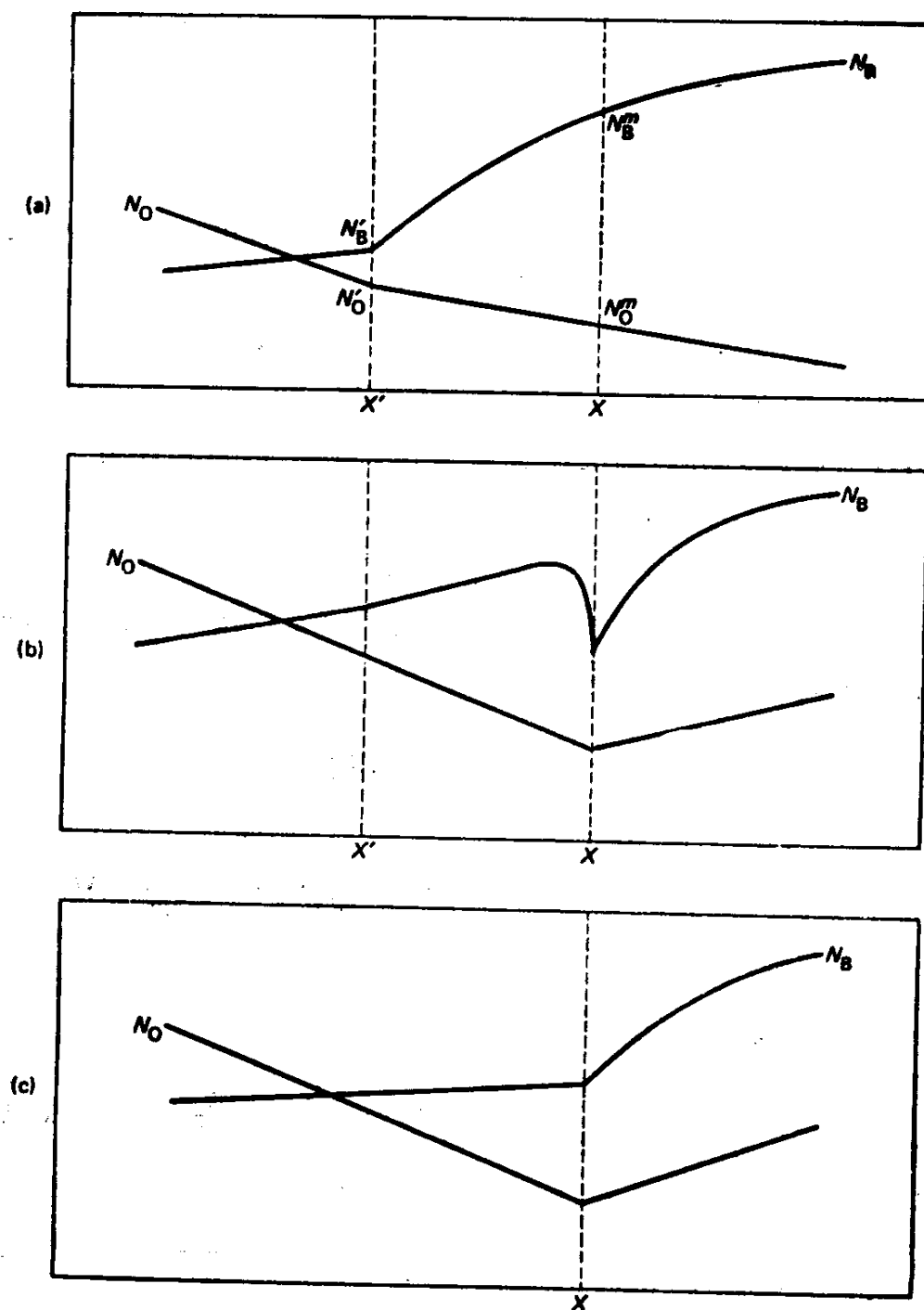


图 A.1 内氧化前沿运动的浓度剖面

在这些条件下

$$\begin{aligned}\operatorname{erf}(\gamma) &\approx \frac{2}{\pi^{1/2}}\gamma \\ \exp(\gamma^2) &\approx 1 + \gamma^2 \\ \operatorname{erfc}(\gamma\theta^{1/2}) &\approx \frac{\exp(-\gamma^2)\theta}{\frac{1}{2}\gamma\theta^{1/2}}\end{aligned}\quad (\text{A.21})$$

也就是，对大多数系统， $N_0^m \ll N_0^{(s)}$ 。于是方程 A.19 和 A.20 简化成

$$\left. \frac{\partial N_0}{\partial x} \right|_{x'} = -\frac{N_0^{(s)}}{X'} \quad (\text{A.22})$$

$$\left. \frac{\partial N_B}{\partial x} \right|_x = 2\theta\gamma^2 \frac{N_B^{(0)} - N_B^m}{X} \quad (\text{A.23})$$

方程 A.18 现在变为

$$D_0 \frac{N_0^{(s)}}{X'} \Delta t = (N_B^m - N_B^{(0)}) \Delta X + 2D_0\gamma^2 \frac{N_B^{(0)} - N_B^m}{X} \Delta t \quad (\text{A.24})$$

把方程 A.24 除以 Δt ，并重新整理得

$$\frac{\Delta X}{\Delta t} = \frac{1}{N_B^m - N_B^{(0)}} \left(D_0 \frac{N_0^{(s)}}{X'} - 2D_0\gamma^2 \frac{N_B^{(0)} - N_B^m}{x} \right) \quad (\text{A.25})$$

现在利用方程 A.6 可写出 $\Delta X / \Delta t$

$$\frac{\Delta X}{\Delta t} = \frac{dX}{dt} = D_0^{1/2} \gamma t^{-1/2} = \frac{2D_0\gamma^2}{X} \quad (\text{A.26})$$

如果我们假定在方程 A.25 中 $X \approx X'$ ，比较 A.25 和 A.26，则有

$$\gamma^2 = \frac{N_0^{(s)}}{2(N_B^{(0)} - N_B^m)} \quad (\text{A.27})$$

在上面的分析中, 假定形成的氧化物是BO。如果考虑的氧化物是BO₂, 方程A.27应为

$$\gamma^2 = \frac{N_O^{(s)}}{2\nu(N_B^{(0)} - N_B')} \quad (\text{A.28})$$

把方程A.28中的 γ 代入方程A.6, 以计算 $X(t)$ 。当 $N_B' \ll N_B^{(0)}$, 方程A.28简化为

$$\gamma \equiv \left(\frac{N_O^{(s)}}{2\nu N_B^{(0)}} \right)^{1/2} \quad (\text{A.29})$$

方程A.6给出

$$X = \left(\frac{2N_O^{(s)} D_O t}{\nu N_B^{(0)}} \right)^{1/2} \quad (\text{A.30})$$

这就是利用准稳态近似法得到的结果。

A1 瓦格纳近似法

Wagner令氧的化学计量通量等于到达反应前沿区的溶质通量

$$\lim_{x \rightarrow x-0} \left(-D_O \frac{\partial N_O}{\partial x} \right) = D_B \frac{\partial N_B}{\partial x} \bigg|_{x=x+0} \quad (\text{A.31})$$

把方程A.19和A.20代入方程A.31, 并且与 $N_O^{(s)}$ 和 $N_B^{(0)}$ 比较, N_O^a 和 N_B^a 可以忽略, 则得

$$D_O \frac{N_O^{(s)}}{\text{erf}(\gamma)} \exp(-\gamma^2) \frac{2\gamma}{\pi^{1/2} X} = \nu D_B \frac{N_B^{(0)}}{\text{erfc}(\theta^{1/2} \gamma)} \times \exp(-\theta \gamma^2) \frac{2\theta^{1/2} \gamma}{\pi^{1/2} X} \quad (\text{A.32})$$

重新整理得

$$\begin{aligned} \frac{N_O^{(s)}}{N_B^{(0)}} &= \frac{\nu D_B \text{erf}(\gamma) \exp(-\theta \gamma^2) \theta^{1/2}}{D_O \text{erfc}(\theta^{1/2} \gamma) \exp(-\gamma^2)} \\ &= \frac{\nu \text{erf}(\gamma) \exp(\gamma^2)}{\theta^{1/2} \text{erfc}(\theta^{1/2} \gamma) \exp(\theta \gamma^2)} \end{aligned} \quad (\text{A.33})$$

方程 A.33 的数值解或图解值需要预先代入方程 A.6 求出 γ 值, 但对于大多数实际问题, 都可按极限情况处理:

(1) $\gamma \ll 1$ 和 $\gamma\theta^{1/2} \gg 1$, 也就是应用条件 A.21, 对于这种情况, 方程 A.33 简化成

$$\gamma = \left[\frac{N_0^{(s)}}{2\nu N_B^{(0)}} \right]^{1/2} \quad (\text{A.34})$$

它等价于方程 A.29。

(2) 如果 $\gamma \ll 1$ 及 $\gamma\theta^{1/2} \ll 1$, 也就是合金元素扩散是重要的

$$\text{erf}(\gamma) = \frac{2}{\pi^{1/2}} \gamma$$

$$\text{erfc}(\gamma\theta^{1/2}) = 1 - \frac{2\gamma\theta^{1/2}}{\pi^{1/2}} \approx 1$$

$$\exp(\gamma^2) \approx \exp(\gamma^2\theta) \approx 1$$

因此, 方程 A.33 简化为

$$\gamma = \frac{N_0^{(s)}}{\nu N_B^{(0)}} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \left(\frac{D_0}{D_B} \right)^{1/2} \quad (\text{A.35})$$

把方程 A.35 代入方程 A.6 得

$$X(t) = \frac{\pi^{1/2} t^{1/2} N_0^{(s)} D_0}{\nu N_B^{(0)} D_B^{1/2}} \quad (\text{A.36})$$

附录B 杂质对氧化物缺陷

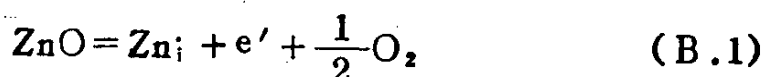
结构的影响

在主要的高温氧化教科书中通常只涉及非化学计量化合物缺陷结构方面的理论。掺杂效应是个另人感兴趣的课题，它对于研究离子化合物的物理化学和电化学是非常重要的。在介绍高温氧化时，我们的意见是，通过杂质控制氧化物中离子和电子迁移特性，从而控制氧化速率的方法，并不是发展抗氧化合金的技术，因此，应当把这一项作为附录处理，这样给它以适当的位置，而又不过分强调其重要性。

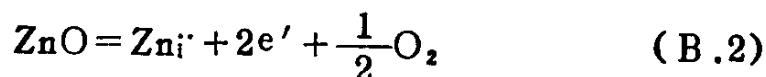
在下面的讨论中，选用ZnO作为典型的n-型氧化物，NiO作为典型的p-型氧化物。

B1 n-型氧化物

原有的缺陷结构，包括间隙位置的过剩阳离子和导带上的电子可表示为

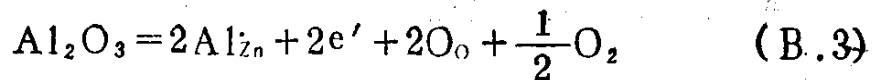


和

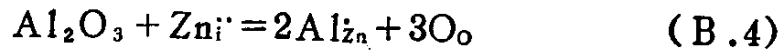


为了表示加入比ZnO格子更正的阳离子，考虑Al₂O₃作为杂质。于是可以以两种方式产生Al₂O₃在ZnO中的溶液。

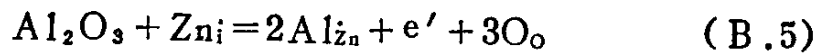
(1) Al³⁺离子在晶格中占据正常的Zn²⁺离子位置。因为对Al₂O₃中的三个氧离子，仅有两个相应的阴离子晶格位置可以得到，因此有一个氧离子必然放电，把氧释放到气氛中，并向导带放出两个电子



(2) 额外的电子进入导带打乱了它们和间隙锌离子之间按 B.1 和 B.2 达到的平衡。因此, Al_2O_3 也以某种方式溶解, 以消除间隙锌离子:



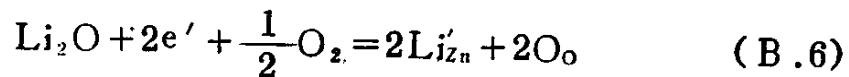
或



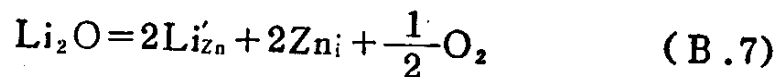
因此, 掺杂有 Al_2O_3 的 ZnO 总的结果, 也就是说, 掺杂高价阳离子氧化物的结果是, 减少了间隙锌离子浓度, 增加了导带电子浓度, 因此, 减少了阳离子电导率, 增加了电子电导率。这种效应减小了在其上可以形成氧化物的合金的氧化速率。

为了表示在 ZnO 晶格上加入少量的正离子, 考虑固溶体氧化锂 Li_2O 。它可以以两种方式产生。

(1) 两个 Li^+ 离子占据正常的 Zn^{2+} 阳离子位置, 但仅有一个阴离子位置被占据。第二个阴离子位置由气氛中的 $\frac{1}{2}\text{O}_2$ 充填, 并从导带上取出电子, 使其电离:



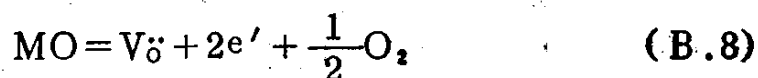
(2) 由于从导带取出电子破坏了 B.1 和 B.2 式的平衡条件, 另一个机制则是两个 Li^+ 离子从存在的阳离子位置代替 Zn^{2+} 离子并放出氧:



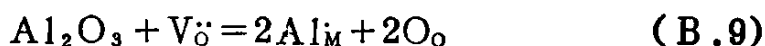
这与方程 B.6 的机制一起发生, 以维持导带电子和间隙锌离子之间的平衡。

最终结果是增加间隙锌离子浓度, 减少导带电子浓度, 因此, 增加了阳离子电导率, 减小了电子电导率。所以这种掺杂效应导致氧化速率增加。

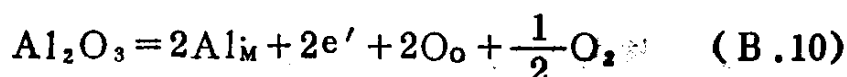
同样,存在阴离子空位而产生 n-型传导行为时也有这种掺杂反应



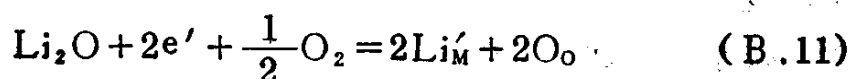
同 Al_2O_3 相应的掺杂反应为



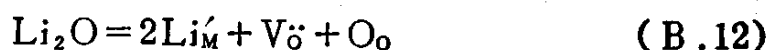
和



同 Li_2O 的掺杂反应是

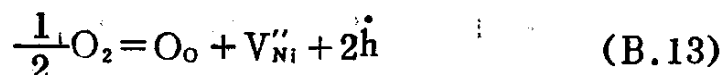


和



B2 p-型氧化物

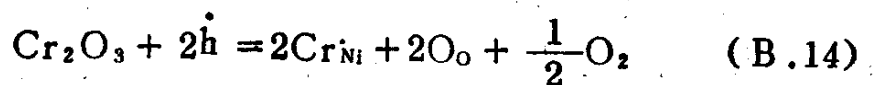
以 NiO 为例,可以把包括阳离子空位和电子空穴的本征缺陷结构表示为



与 n-型氧化物的情况类似,分别考虑比 Ni 价高和价低的阳离子溶解的结果。

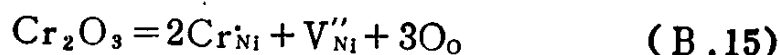
Cr_2O_3 以两种方式溶解,考虑同时维持方程 B.13 平衡条件,也就是

(1) 两个 Cr^{3+} 离子占据正常的镍的位置,额外的氧离子从 Cr_2O_3 中以氧气形式放出,同时贡献两个电子,以中和两个电子空穴:



(2) 两个 Cr^{3+} 占据正常镍离子位置,三个氧离子占据正常

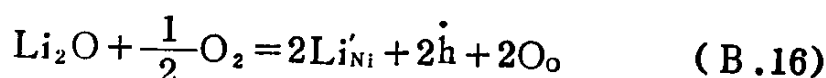
氧离子位置, 因此产生镍离子空位:



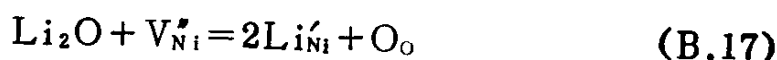
因此, 高价阳离子溶解, 进入阳离子不足的p型半导体, 如NiO, 会导致增加更多的阳离子空位, 减少电子空穴浓度, 所以增加了阳离子电导率, 降低了电子电导率。总的结果为增加氧化速率。

类似地可以研究低价阳离子溶解结果, 仍以 Li_2O 为例。可得

(1) 两个锂离子 Li^+ 占据正常的镍离子位置, 来自气相的氧原子电离, 充填了第二个阴离子位置, 产生两个电子空穴



(2) 两个 Li^+ 离子之一占据一个镍空位。



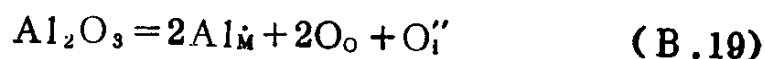
总的结果是镍空位被消耗, 产生电子空穴以维持方程B.13的平衡。因此, 阳离子电导率减小, 电子电导率增加。可以预料, 相应地氧化速率减小。

含有过剩间隙阴离子的合金也可能按下式产生p-型行为:

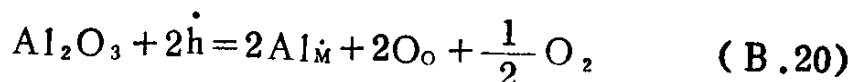


Al_2O_3 和 Li_2O 在具有过剩阴离子的p型氧化物MO中的相应溶解机理如下, 为了维持式B.18的平衡,

(1) Al_2O_3 溶解:



和



这将导致间隙氧离子增加, 增加离子电导率, 同时降低电子空穴浓度, 降低电子电导率。

(2) Li_2O 溶解:

$$\text{Li}_2\text{O} + \text{O}_i'' = 2\text{Li}_M' + 2\text{O}_o \quad (\text{B.21})$$

和

$$\text{Li}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = 2\text{Li}_M' + 2\text{h} + 2\text{O}_o \quad (\text{B.22})$$

这将产生较低的间隙阴离子浓度，相应地，降低离子电导率，同时增加电子空穴浓度，增加电子电导率。